

THESE  
présentée  
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
pour obtenir  
le diplôme de DOCTEUR DE SPECIALITE  
DE CINETIQUE CHIMIQUE  
par

Michel ABON  
Licencié ès Sciences  
Diplomé d'Etudes supérieures

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EMISSION  
DE CHAMP PAR UN EMETTEUR EN MOLYBDENE

---

Soutenue le 27 Janvier 1965 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

Examineurs

Y. TRAMBOUZE

THE

OFFICE

OF THE

SECRETARY

OF THE

NAVY

AND

THE

OFFICE

OF THE

NAVY

NAVY

NAVY

NAVY

NAVY

NAVY

NAVY

THESE  
présentée  
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
pour obtenir  
le diplôme de DOCTEUR DE SPECIALITE  
DE CINETIQUE CHIMIQUE  
par

Michel ABON  
Licencié ès Sciences  
Diplômé d'Etudes supérieures

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EMISSION  
DE CHAMP PAR UN EMETTEUR EN MOLYBDENE

---

Soutenue le 27 Janvier 1965 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTE

Président

S. TEICHNER

Examineurs

Y. TRAMBOUZE





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41553428\\_0011](https://archive.org/details/IA41553428_0011)

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| MM. LONGCHAMBON    | Minéralogie                        |
| PRETTE             | Chimie industrielle                |
| COURTY             | Chimie-Physique                    |
| KUHNER             | Botanique                          |
| MALECOT            | Mécanique rationnelle et appliquée |
| PARIS              | Chimie minérale                    |
| AUMERAS            | Chimie                             |
| COLONGE            | Chimie organique                   |
| JANIN              | Physique générale                  |
| FLANDRIN           | Géologie appliquée                 |
| BERNARD            | Physique industrielle              |
| DUFAY Jean         | Astronomie                         |
| NIGON              | Zoologie expérimentale             |
| GAUTHIER Henri     | Géologie générale                  |
| WAUTIER            | Zoologie                           |
| CHOPIN             | Chimie biologique                  |
| CUEILLERON         | Chimie                             |
| BRACONNIER         | Calcul différentiel et intégral    |
| EYRAUD Charles     | Chimie-Physique appliquée          |
| SARAZIN            | Physique nucléaire                 |
| BOIDIN             | Microbiologie et Mycologie         |
| PERES              | Physiologie                        |
| MESNARD            | Electronique                       |
| GRANDMONTAGNE      | Physique                           |
| BOUTILLIER         | Minéralogie                        |
| LAFOUCRIERE        | Physique nucléaire théorique       |
| DREUX              | Chimie organique                   |
| TEICHNER           | Chimie industrielle                |
| PAVANS DE CECCATTY | Zoologie                           |
| MERLIN             | Chimie analytique                  |
| DUFAY Maurice      | Physique de l'Atmosphère           |



|               |                                       |
|---------------|---------------------------------------|
| LUBET         | Physiologie                           |
| PHILBERT      | Physique nucléaire                    |
| COHEN-ADAD    | Chimie                                |
| DAVID Louis   | Géologie générale                     |
| CHANEL        | Psychophysiologie                     |
| MAURY         | Méthodes mathématiques de la Physique |
| DEPRAZ        | Physique nucléaire                    |
| GAUTHIER Jean | Chimie                                |
| GAUME         | Physique expérimentale                |

#### Professeurs sans chaire

|               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| MM. FERON     | Mathématiques                   |
| LAFORGUE      | Physique                        |
| LEGAY         | Zoologie expérimentale S.P.C.N. |
| UZAN          | Physique S.P.C.N.               |
| CHENEVOY      | Géologie appliquée              |
| GINET         | Zoologie                        |
| ASCH          | Physique                        |
| MICHEL Pierre | Minéralogie                     |
| DUCET         | Biologie végétale               |
| Mle MAITROT   | Physique                        |
| MM. GEVIN     | Géologie générale               |
| PONASSE       | Mathématiques                   |
| d'INCAN       | Physique                        |
| LEFEBVRE      | Mathématiques                   |
| PERNET        | Mathématiques                   |
| CHERY         | Physique                        |
| BERGEON       | Physique C.S.U.                 |
| Mle GAUTHERON | Chimie biologique               |

#### Maîtres de Conférences

|                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| Mme ERICSON     | Physique générale     |
| MM. MARTEL      | Mécanique             |
| MATHIEU         | Mécanique des Fluides |
| ERBEIA          | Physique              |
| DESCOTES        | Chimie organique      |
| PICARD Philippe | Mathématiques         |
| LEMOIGNE        | Botanique             |
| DEMARCO         | Géologie générale     |
| MICHEL Georges  | Biochimie             |
| LEBRETON        | Biologie végétale     |
| DAVID Jean      | Biologie animale      |
| TOUSSET         | Chimie propédeutique  |
| FEUVRAIS        | Physique Electricité  |
| PICARD Claude   | Mathématiques         |
| SCHMITT         | Physique M.P.C.       |
| LAURENT         | Chimie organique      |
| ROT             | Mathématiques         |
| BETHOUX         | Mathématiques         |
| Mle CALAIS      | Mathématiques         |

#### Maître de Conférence adjoint

M. PIERRON Chimie

#### Conseiller Administratif

M. BURNET

#### Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



## AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches.

Nous remercions Monsieur TRAMBOUZE qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous ne saurions oublier les nombreuses et utiles discussions que nous avons eues avec Madame TARDY et Monsieur BRULA.

Nous adressons nos remerciements à tous ceux qui nous ont apporté leur concours, à Madame GRILLET et Messieurs DUCARME et LECOMTE

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

---



## INTRODUCTION

L'extraction d'électrons d'une surface métallique par effet tunnel, sous la seule influence d'un gradient de champ électrique, constitue l'émission de champ. Ce phénomène a été rapporté par Wood (1) dès 1897, et Lilienfeld (2) en 1922.

Une différence de potentiel de quelques milliers de volts peut suffire à provoquer l'émission à partir d'une cathode constituée par une fine pointe métallique. En effet le champ électrique, à la surface d'une région de courbure élevée, se trouve très augmenté. Cette remarque est à la base de l'invention par Müller (3) en 1936 du microscope à émission de champ. L'image d'émission d'une pointe en tungstène (cathode) placée au centre d'un ballon en verre s'observe sur l'écran (anode) constitué par la paroi du ballon, rendue conductrice et recouverte d'une substance fluorescente.

L'image d'émission et le courant d'émission électronique dépendent de la nature de la pointe métallique et de l'état de contamination de la surface. Aussi l'étude des phénomènes se produisant à la surface des métaux constitue l'application principale et l'intérêt de cette technique.

C'est à partir de 1950 que la microscopie à émission de champ se développe, grâce en partie aux progrès de la technique du vide. Les travaux d'Alpert (4) en 1953 coïncident avec ceux de Müller (5), Becker (6), Klein (7), Gomer (8), Dyke (9) et font prendre à la microscopie à émission de champ un essor rapide.

Müller (5) invente en 1953 le microscope à émission d'ions, dont le pouvoir de résolution est beaucoup plus élevé. Le développement des techniques cryogéniques (10) et le contrôle automatique de la température de la pointe (10) (11) facilitent et rendent plus précises les études d'adsorption, de désorption et de migration des gaz sur les surfaces métalliques. Le courant d'émission et le vie de l'émetteur sont augmentés en appliquant le champ par pulsations d'une durée de quelques microsecondes (7).

Ces progrès significatifs expliquent l'intérêt suscité par la technique d'émission de champ mais aussi permettent de se rendre compte de sa complexité qui croît très vite avec les raffinements destinés à améliorer la précision des résultats.



Nous nous sommes proposés de réaliser un microscope à émission de champ dans sa forme la plus simple, étape nécessaire à d'éventuels développements ultérieurs, mais permettant cependant des études d'adsorption de gaz (12). Comme seul le tungstène a été jusqu'ici étudié par cette méthode, à quelques exceptions près, nous avons choisi de prendre un autre métal, le molybdène, dont l'intérêt en catalyse est évident.

Après avoir rappelé la théorie, nous décrivons la réalisation expérimentale de l'appareil à vide et du tube à émission, et enfin les premiers résultats obtenus.

---



## PREMIER CHAPITRE

### I. Théorie de l'émission de champ

#### 1°) Comparaison avec l'émission thermoionique et photoélectrique

Dans un métal, le niveau de Fermi caractérise l'état des électrons occupant le niveau d'énergie le plus élevé à 0°K. Même à température ordinaire, il n'y a que très peu d'électrons excités au-dessus du niveau de Fermi, dont la valeur représente pratiquement un plafond énergétique. C'est ce fait qui rend l'émission de champ virtuellement indépendante de la température, au moins jusqu'à 300°K.

La fonction du travail électronique  $\phi$  d'un cristal métallique, analogue au potentiel d'ionisation dans les atomes isolés, correspond à l'énergie nécessaire à un électron pour passer du niveau de Fermi dans l'espace près de la surface, en l'absence de champ. La région d'énergie maximum égale à  $\phi$  que l'électron doit franchir pour sortir du métal est appelée barrière de potentiel.

Dans l'émission thermoionique, le métal est chauffé jusqu'à ce que les électrons acquièrent une énergie cinétique suffisante pour franchir cette barrière. Dans l'émission photoélectrique, l'apport d'énergie vient des radiations lumineuses.

Pour l'émission de champ, il n'y a apport d'aucune énergie extérieure, d'où la différence fondamentale avec les autres genres d'émission électronique et la difficulté d'expliquer le phénomène. Si intense que soit le champ électrique appliqué à une surface métallique froide, un électron ne devrait pas pouvoir en être arraché, étant retenu par une charge positive égale à lui-même (force d'image).

#### 2°) Théorie et équation de Fowler-Nordheim

En 1928 Millikan et Lauritsen (13) trouvent que l'émission de champ obéit à la relation empirique

$$I = C \exp (-B/V) \quad (1)$$

dans laquelle I et V représentent respectivement le courant d'émission et le potentiel, B et C étant des constantes.

Les tentatives faites par Schottky (14) pour expliquer le phénomène selon les théories classiques ayant échoué, Fowler et Nordheim (15) donnent



en 1928 une interprétation satisfaisante basée sur la mécanique ondulatoire.

Sous l'effet du champ électrique  $F$ , la barrière de potentiel se modifie et prend une forme triangulaire. Un électron situé sur le niveau de Fermi acquiert une probabilité de franchir par effet tunnel la barrière ainsi déformée. Si  $E_x$  représente l'énergie cinétique provenant de la composante normale à la surface de la vitesse de l'électron de charge  $e$ ,  $F$  le champ,  $\phi$  la fonction du travail électronique, la hauteur  $h$  et la largeur  $l$  de la barrière s'écrivent, (cf fig.1).

$$h = \phi - E_x$$

$$l = (\phi - E_x) / F e$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg relie l'incertitude  $\Delta p$  sur le moment d'un électron, à  $\Delta x$  incertitude sur sa position.

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx \frac{h}{4\pi} \quad (h \text{ constante de Planck.})$$

Si l'incertitude sur le moment et la position de l'électron correspondent respectivement à la hauteur et à l'épaisseur maximum de la barrière, soit

$$\Delta p = (2m \phi)^{1/2} \quad (m \text{ masse de l'électron})$$

$$\Delta x = \phi / F e$$

La relation d'Heisenberg exprime la condition d'une probabilité de sortie hors du métal de l'électron,

$$2 \left( \frac{8\pi}{h^2} m \phi \right)^{1/2} \cdot \frac{\phi^{3/2}}{F e} \approx 1 \quad (2)$$

Cette probabilité  $D$  dépend de l'énergie de l'électron. Elle peut être explicitée grâce à la méthode de calcul des coefficients de pénétration pour des barrières unidimensionnelles de Wentzel-Kramer-Brillouin,

$$D = \frac{4 (\phi / \mu)^{1/2}}{(\phi + \mu)} \exp \left[ - 6,8 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} \right] \quad (3)$$

Le nombre  $N$  d'électrons arrivant à la surface du métal avec une énergie  $E_x$  est d'après Fermi,

$$N = \frac{4 \pi m k T}{h^3} \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_x - \mu}{k T}} \right) \quad (4)$$

$k$  étant la constante de Boltzmann.



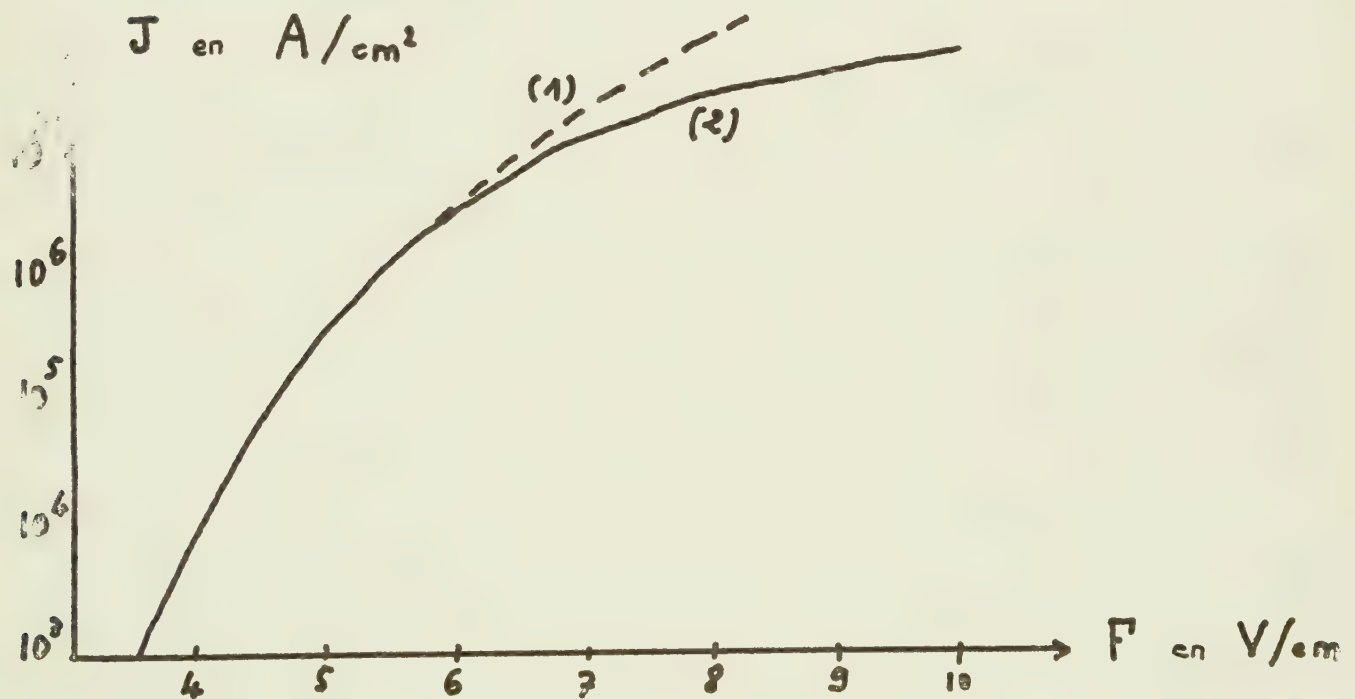
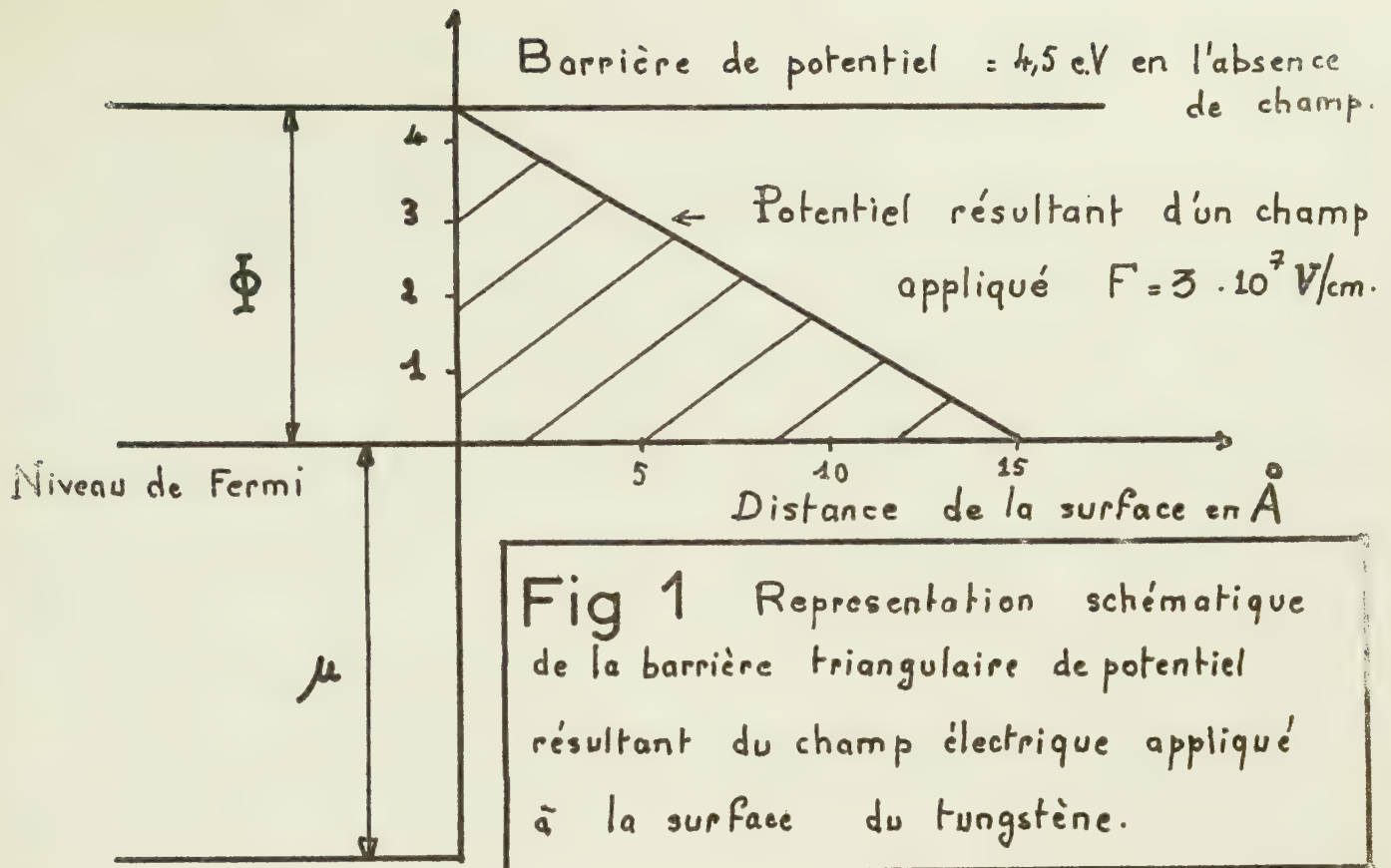


Fig 2 Relation de Fowler-Nordheim

(1) sans correction

(2) avec correction de Nordheim



La densité de courant d'émission électronique  $J$  est le produit de la probabilité de passage  $D$  par le nombre  $N$ . Le calcul aboutit à l'équation de Fowler-Nordheim,

$$J = 6,2 \cdot 10^6 \frac{(\mu/\phi)^{1/2}}{\mu + \frac{\phi}{2}} \cdot F^2 \exp \left[ - 6,8 \cdot 10^7 \frac{F^{3/2}}{\phi} \right] \quad (5)$$

Les énergies étant en électron-volts et le champ électrique en volts par centimètre, l'équation (5) montre que des densités de courant de  $10^2$  à  $10^6$  ampères par centimètre carré peuvent être réalisées pour des champs de 3 à 6 V/cm. (cf fig.2).

La valeur élevée de la densité de courant est une des caractéristiques de l'émission de champ.

Des corrections tenant compte de la force d'attraction de l'électron par la cathode (image électrique) ont été apportées notamment par Nordheim (16), aboutissant à la relation,

$$J = 1,55 \cdot 10^6 \frac{F^2}{\phi} \exp \left( - 6,85 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} f(y)/F \right) \quad (6)$$

$f(y)$  étant une fonction elliptique de la variable  $y = 3,78 \cdot 10^{-4} \cdot F^{1/2}/\phi$ .

Pratiquement la différence se résume à un facteur correctif presque constant, voisin de 1,5 (cf fig.2).

L'équation de Fowler-Nordheim est établie pour  $0^\circ\text{K}$ , mais elle demeure valable pour des températures modérées. A  $300^\circ\text{K}$ , la densité de courant n'est multipliée que par 1,03. Pour des températures supérieures, il faut tenir de plus en plus compte de l'émission thermoionique seule en cause à partir de  $1500^\circ\text{K}$ .

### 3°) Influence de la fonction du travail électronique $\phi$

L'équation de Fowler-Nordheim montre que l'émission dépend de  $\phi^{3/2}$  de façon exponentielle.  $\phi$ , dont la valeur est de 2 à 5 eV pour les métaux, varie avec le potentiel de surface résultant de phénomènes électrostatiques.

Dans le cas d'une surface métallique idéalement plane, le nuage électronique de l'intérieur du métal ne se termine pas de façon abrupte, mais progressivement sur une distance de l'ordre d'un angström, d'où formation d'un condensateur avec une déficience électronique du côté métal de l'interface

Pour une surface irrégulière à l'échelle atomique, les électrons s'accu-



mulent dans les parties concaves, de sorte que le condensateur formé sera du type opposé au précédent.

L'anisotropie cristalline de  $\phi$ , existant même pour une surface parfaitement décontaminée, peut s'expliquer de la façon suivante. Les plans cristallins à empilement compact se rapprochent de la surface plane, leur fonction du travail électronique a une valeur plus élevée que celle des plans à faible densité atomique, plus "rugueux".

La formation de condensateurs plans résulte aussi de l'adsorption. Le potentiel d'un tel condensateur est donné par,

$$V = P \wedge \leq 4 \pi P$$

P étant le moment dipolaire par unité de surface et  $\wedge$  l'angle solide subtendu au point d'observation. Si un moment dipolaire  $P_i$  est associé à chaque particule adsorbée, la variation  $\Delta \phi$  résultant de l'adsorption sera,

$$\Delta \phi = 2 \pi P_i N_s \theta \quad (7)$$

$N_s$  étant le nombre maximum de sites d'adsorption par unité de surface et  $\theta$  la fraction couverte. L'équation (7) admet que le dipôle est centré de façon symétrique par rapport à la surface imaginaire d'électroneutralité. Dans le cas où le dipôle est entièrement contenu dans la particule adsorbée, le travail de l'électron pour émerger est double et  $\Delta \phi$  est donné par,

$$\Delta \phi = 4 \pi P_i N_s \theta \quad (7')$$

La variation de  $\phi$  atteint souvent 1 à 2 eV, même pour des gaz adsorbés physiquement sur des métaux non contaminés par des gaz adsorbés chimiquement.

Différente pour chaque type de plan cristallographique,  $\phi$  varie aussi de façon très sensible avec l'état de contamination. Dépendant de  $\exp(-\phi^{3/2})$ , l'émission de champ apparaît bien adaptée à l'étude des phénomènes se produisant à la surface des cristaux métalliques, particulièrement de l'adsorption.

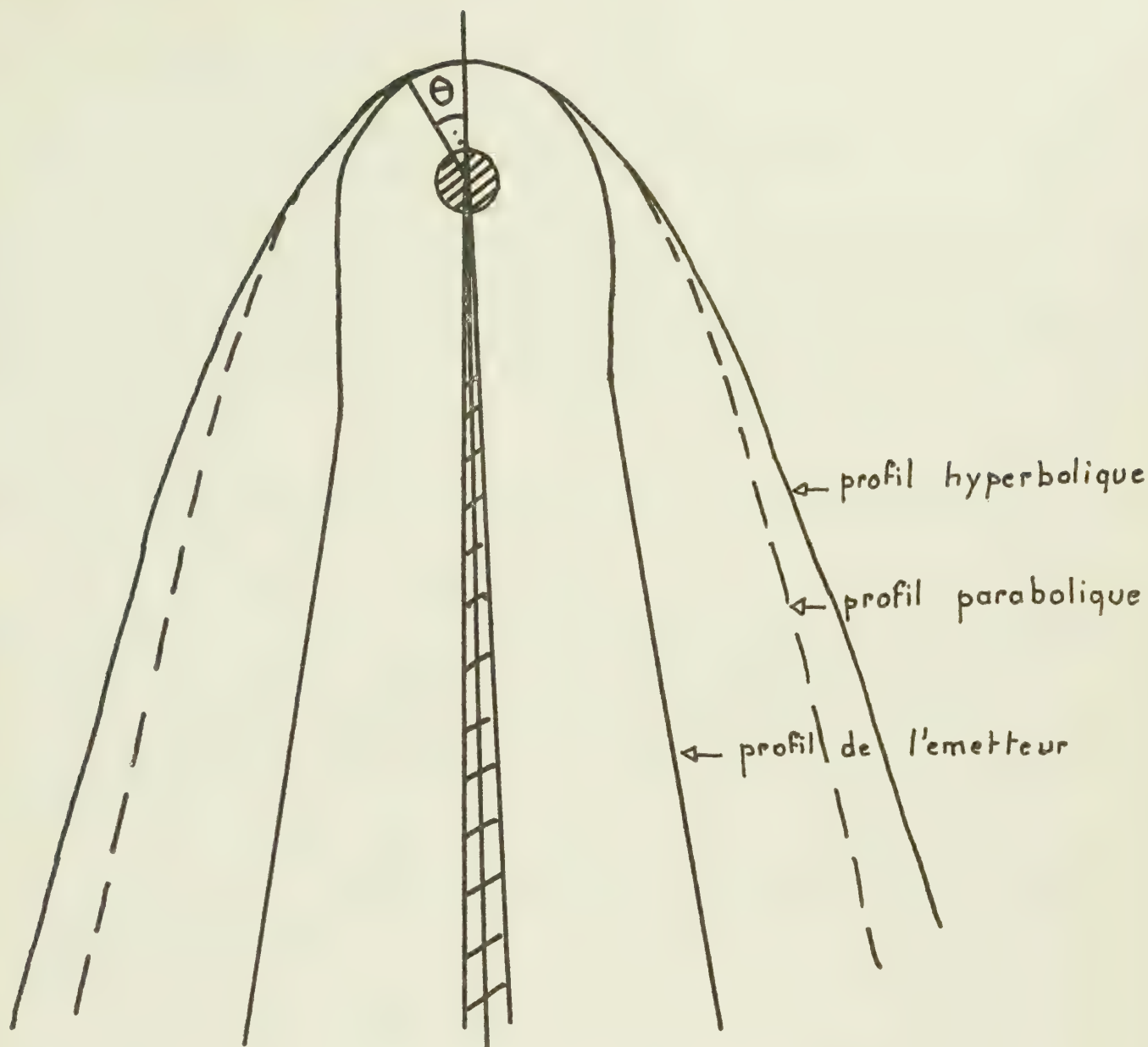
## II. Le microscope à émission de champ

### 1°) L'émetteur. Calcul du champ à sa surface et définition de ses caractéristiques

L'émetteur est constitué par une pointe métallique très fine, dont l'extrémité est rendue régulière et hémisphérique après chauffage sous vide (cf. fig.3) de rayon de courbure de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  cm.

Le champ F à la surface d'une sphère de rayon r, isolée dans l'espace et soumise à une différence de potentiel V, est donné par,





En hachuré représentation de DYKE

**FIGURE 3** Allure de l'émetteur (après chauffage) et différentes approximations



$$F = V/r$$

La partie cylindrique ou cônica de l'émetteur réduit le champ qui devient,  $k$  étant une constante différente pour chaque pointe,

$$F = V/kr \quad (8)$$

La théorie de Fowler-Nordheim établit une relation entre la densité de courant  $J$  et le champ  $F$ . Le courant d'émission  $I$  et le potentiel appliqué  $V$  sont déterminés expérimentalement. Les paramètres théoriques  $J$  et  $F$  sont reliés aux paramètres expérimentaux  $I$  et  $V$  par les relations,

$$\begin{cases} F = \beta V \\ J = I/A \end{cases} \quad (9)$$

$A$  représente l'aire émissive effective,  $\beta$  est défini à partir de l'équation (8).

$$\beta = 1/kr \quad (8')$$

Ce sont donc des facteurs dépendant presque uniquement de la géométrie de l'émetteur, la forme du tube et de l'anode intervenant très peu, ainsi du reste que la distance cathode-anode  $R$ , comme il est montré plus loin.

L'expression analytique du facteur  $\beta$  s'obtient par différentes méthodes d'approximation, en attribuant à la cathode une forme géométrique simple (cf fig.3).

En assimilant l'émetteur à un hyperboloïde de révolution de rayon de courbure  $r$ , dont le centre de symétrie est à une distance  $R$  de l'anode supposée plane, le calcul donne

$$\beta_H = 2 \left( r \ln \frac{4R}{r} \right)^{-1} \quad (9)$$

Cette expression montre que  $\beta_H$  ne varie que faiblement avec  $R$ , toujours très supérieur à  $r$ , de sorte qu'elle se simplifie et s'écrit en première approximation,

$$\beta_H = 1/5r \quad (10)$$

Si la cathode et l'anode sont assimilés à des paraboloïdes de même foyer,

$$\beta_P = 2 \left( r \ln \frac{2R}{r} \right)^{-1} \quad (11)$$

Cette formule donne des valeurs de  $\beta$  légèrement supérieures.

Deux autres méthodes d'approximation, plus précises mais plus complexes, peuvent être encore citées. Celle de Drechsler (17), qui est un raffinement de



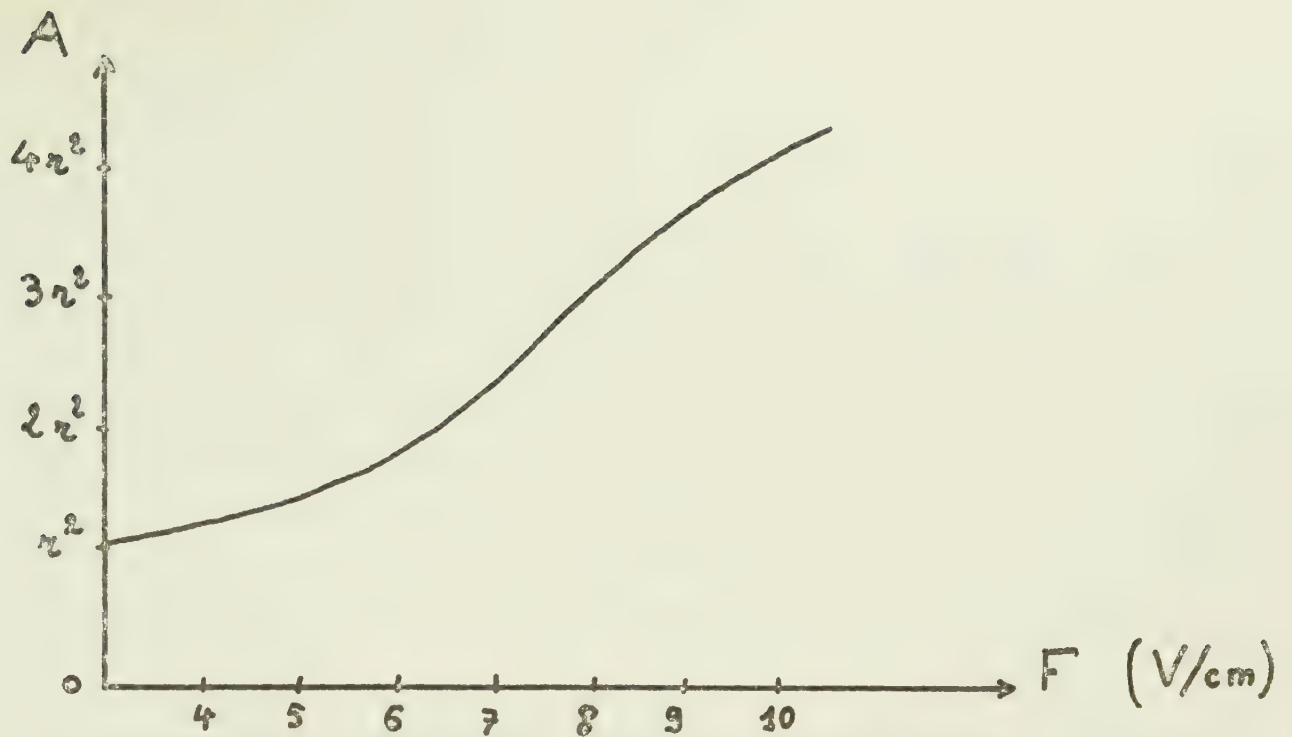


Fig. 4 Variation de l'aire émissive  $A$  avec le champ électrique  $F$  au sommet de l'émetteur

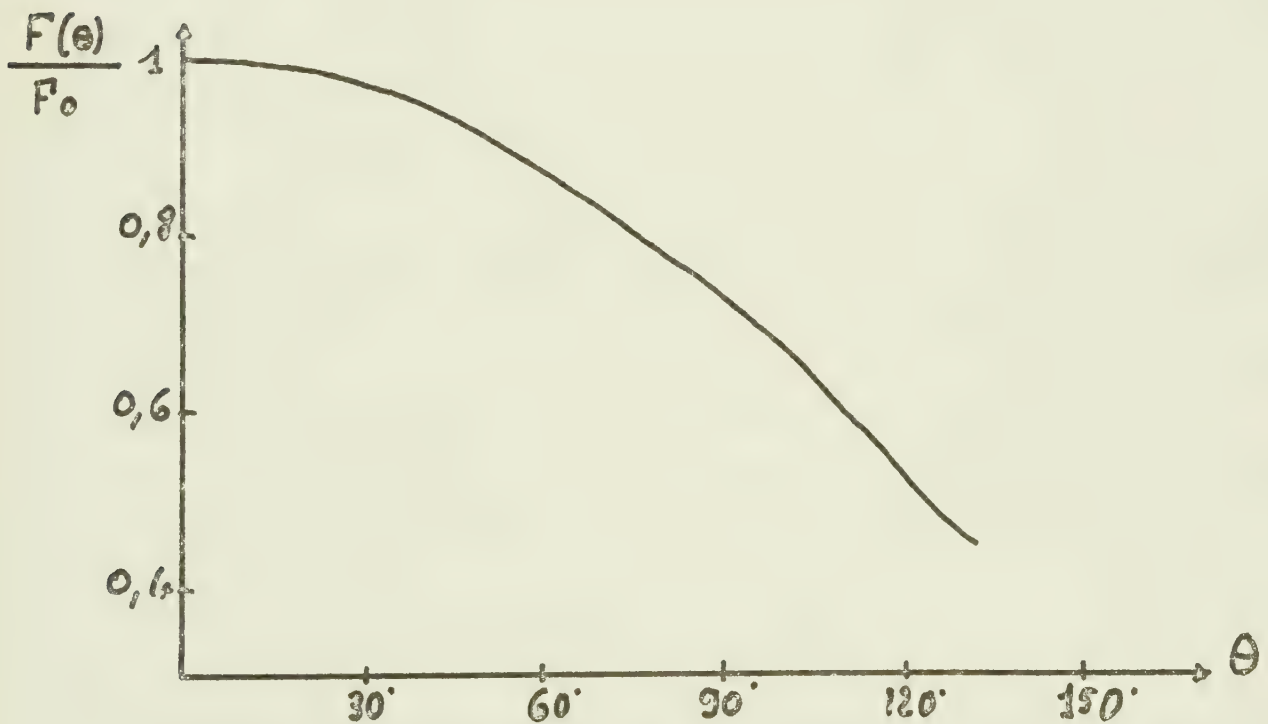


Fig. 5 Variation du champ électrique  $F(\theta)$  en fonction de la distance angulaire  $\theta$



la méthode hyperbolique, et de Dyke et Dolan (18), la plus précise. Ces auteurs ont utilisé, comme mode de représentation, une sphère sur un cône orthogonal, et ils ont montré que cette assimilation donnait une surface équipotentielle conforme à presque toutes les formes d'émetteurs apparaissant lors de l'examen au microscope optique ou électronique. Selon les auteurs précédents, les valeurs habituelles de  $\beta$  sont comprises entre  $2.10^3$  et  $3.10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

La connaissance de  $\beta$  permet le calcul du champ F, et l'équation de Fowler-Nordheim donne la densité de courant J. Comme la valeur de l'intensité de courant I est déterminée expérimentalement, l'aire émissive effective A peut être calculée,

$$A = I/J$$

A croît faiblement avec le champ F. Sa valeur est le plus souvent voisine de  $2 r^2$  (r rayon de courbure de l'émetteur). Comme A ne dépend que peu de F (cf fig.4) et que F dépend peu de l'angle au sommet de l'émetteur  $\theta$  (cf fig.5), ainsi que l'ont montré Dyke et Dolan (19), il est possible d'utiliser l'équation de Fowler-Nordheim, pour l'estimation du rayon de la pointe et des variations de la fonction du travail électronique  $\phi$ . Dans un intervalle  $\Delta V$  suffisamment faible, A peut être considéré comme constante, et les variations de F sur la surface émettrice comme négligeables.

Le courant d'émission d'un point de la surface A pour un potentiel donné ne dépend plus alors que des caractéristiques de l'émetteur, soit essentiellement du rayon de courbure r, et de la valeur de la fonction du travail électronique  $\phi$ . Il est donc possible, au moins théoriquement, de suivre, en connaissant I et r, les variations de  $\phi$ , soit le long de la surface émissive, soit dans le temps. Inversement la connaissance de I et  $\phi$  permet de déterminer r.

En microscopie à émission de champ, l'émetteur a un rôle prépondérant. Il est notamment caractérisé, selon Dyke et Dolan (18) et Van Oostrom (20), par trois paramètres :

- $\beta$  facteur géométrique, A aire émissive, et
- $\phi$  fonction du travail électronique.

## 2°) L'image. Mécanisme de formation. Grossissement et Résolution. Interprétation.

Formation. Les électrons venant de traverser la barrière de potentiel déformée par le champ ont une énergie cinétique très faible et de ce fait suivent les lignes de force. L'émetteur étant conducteur constitue une surface équipotentielle, orthogonale aux lignes de force. Si l'émetteur est assimilé à une sphère,



les électrons divergent radialement vers l'anode. Celle-ci est constituée par un écran conducteur fluorescent, et les électrons y produisent une image très agrandie de l'aire émissive de la pointe. Les régions brillantes de l'image, dues à un flux d'électrons plus intense, correspondent aux zones les plus émettrices de la pointe.

Grossissement. L'assimilation de l'émetteur et de l'anode à deux sphères concentriques, respectivement de rayon  $r$  et  $R$ , donne immédiatement le rapport des deux rayons comme valeur du grossissement. En fait la tige de la pointe réduit le champ, comprime les lignes de force dans le sens de l'axe longitudinal de l'émetteur, et réduit le grossissement  $G$  d'un facteur  $x$ , voisin de 1,5,

$$G = \frac{R}{xr} \quad (12)$$

La déformation résultante de l'image, est relativement faible, uniforme et symétrique à partir du centre, de sorte qu'un grossissement presque linéaire de  $10^4$  à  $10^5$  s'observe couramment. La limite réalisable serait de l'ordre de  $2.10^6$ , ce qui dépasse de beaucoup le grossissement donné par le microscope électronique. Par rapport à ce dernier, l'image n'est plus formée par un objet interposé sur le trajet des électrons, mais par la source, constituée par une pointe métallique froide et non un filament chauffé.

Si la surface de la pointe n'est pas régulière, mais présente des protubérances ou aspérités, il en résulte un accroissement local du champ et de l'émission qui a été comparé à un effet de lentille. Rose (21) a calculé le champ et le grossissement local résultant, ainsi que la condition pour qu'une irrégularité de surface apparaisse sur l'écran sous forme de tache brillante,

$$(\phi^{3/2}/F) \text{ aspérité} \leq (\phi^{3/2}/F) \text{ pointe} \quad (13)$$

Cette condition peut être remplie par des agrégats moléculaires et même par des molécules suffisamment grosses. Ainsi s'explique l'expérience très connue, faite par Müller en 1950, de l'observation de molécules de phtalocyanine de cuivre apparaissant sous forme de quadruplets ou doublets brillants. L'interprétation consistant à établir une relation directe entre l'image observée et la symétrie de la molécule est très contestée, car d'autres molécules de symétrie différente donnent des images analogues (22)

Résolution. Les facteurs limitant la résolution ont été discutés par de nombreux auteurs. La répartition statistique des moments cinétiques per-



culaires aux lignes de force définissant la direction d'émission aurait une influence plus grande que les effets de diffraction. Un pouvoir séparateur de  $10 - 20 \text{ \AA}$  s'observe couramment, la limite admise serait de  $5 \text{ \AA}$ . Ce chiffre est inférieur à la limite de résolution du microscope électronique, voisin de  $10 \text{ \AA}$ .

Interprétation de l'image. Le cas le plus connu est celui de l'image d'une pointe de tungstène **décontaminée** (cf fig.6). Elle a été obtenue par aiguisage à partir d'un fil polycristallin, mais son extrémité est presque toujours constituée par un monocristal, du fait de sa faible dimension par rapport à celle des grains constituant le fil. Sa surface a été arrondie, et rendue régulière, par chauffage **sous vide**, de sorte que seuls les plans à très forte densité atomique sont représentés par des facettes planes d'une certaine **étendue**. Le passage de ces plans aux zones de rayon de courbure fini ne se fait pas par des arêtes vives, qui donneraient lieu à une émission localement intense, mais de façon régulière et continue. Herring (23) a montré que la forme à l'équilibre des cristaux pouvait inclure des régions courbes, et que les plans ne se rencontraient que pour des orientations correspondant à des sommets du diagramme surface-énergie.

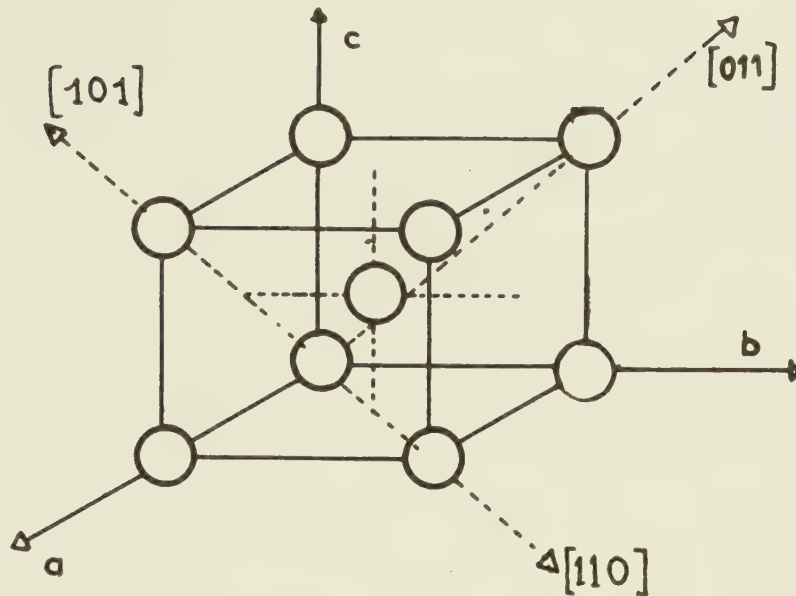
L'**examen** de modèles cristallins permet de définir les plans à structure compacte d'un cristal donné. Pour le réseau cubique, les plans (110), (211) et (100) se présentent par ordre de densité atomique décroissante. Pour ces plans, la fonction du travail électronique a une valeur élevée, donc leur émissivité est plus faible.

La cristallographie, grâce à la connaissance des symétries des principales directions des axes de la cellule élémentaire du réseau, permet d'identifier les taches les plus sombres que présente l'image avec les plans (110), (211) et (100), et à partir de là d'indexer ensuite toute l'image (cf fig.6).

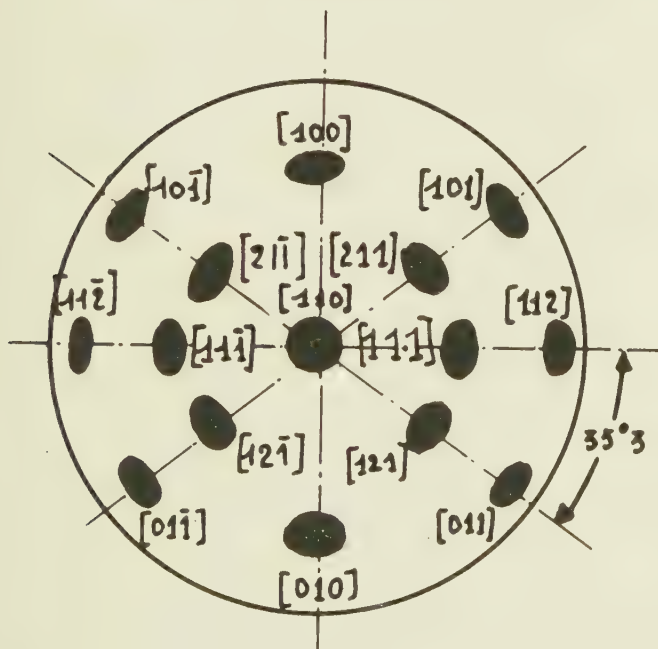
Le procédé de fabrication par étirage des fils métalliques à partir desquels la pointe est ensuite confectionnée a pour résultat une orientation privilégiée des grains par rapport à l'axe. C'est pourquoi la tache sombre rectangulaire correspondant au plan (110) se trouve généralement au centre de l'image d'émission du tungstène, du moins dans la mesure où la pointe est bien orientée **perpendiculairement** par rapport à l'écran. Les taches foncées situées aux **sommets** d'un rectangle entourant le plan (110) correspondent aux plans (211) et les deux autres régions sombres en haut et en bas aux plans (100). L'examen photométrique des images d'émission (6) (24) (25) permet de fixer à environ  $10^3$



# FIGURE 6



Cellule élémentaire du réseau de tungstène



Projection des axes du réseau cristallin du tungstène sur l'hémisphère du microscope à émission froide, vue en projection parallèle..

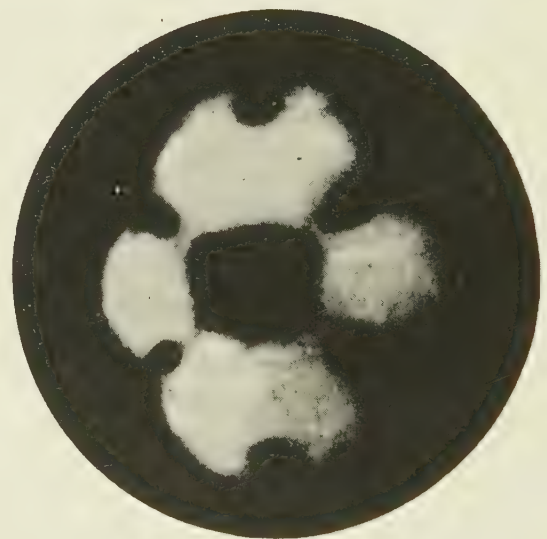


Image d'émission d'une pointe de tungstène décontaminée..



le rapport d'émission entre les régions les plus brillantes (plages situées entre les plans (110) et (100) et les plus sombres (plan 110). Le calcul de la fonction du travail électronique  $\phi$  pour les différentes régions montre que la valeur moyenne adoptée pour le tungstène (4,5 eV) est essentiellement celle des zones les plus émissives, la valeur de  $\phi$  pour le plan (110) étant supérieure à 6 eV.

L'image d'émission qui vient d'être décrite change plus ou moins complètement d'aspect si la pointe, primitivement propre, se recouvre d'un adsorbat. L'observation visuelle directe de l'état de contamination de la surface émissive est une particularité spectaculaire du microscope à émission de champ, complétant l'étude indirecte du recouvrement de cette surface par l'intermédiaire des variations de  $\phi$ , calculées grâce à la théorie de l'émission de champ de Fowler-Nordheim.

---



## DEUXIEME CHAPITRE

Le fonctionnement d'un microscope à émission de champ exige une pression très réduite. Les techniques et appareils permettant de réaliser et de mesurer ces pressions sont mentionnés d'abord. Le tube à émission lui-même et les appareils de mesure font ensuite l'objet d'une description détaillée.

### A - Le vide

Un vide aussi poussé que possible est exigé essentiellement pour deux raisons :

#### 1°) Risques de décharge électrique

Le champ électrique intense ( $3 - 5 \cdot 10^7$  V/cm) à la surface de la pointe conditionne l'émission de champ et ne peut être maintenu que sous vide élevé. Si la pression est trop forte, il se produit des décharges, ou tout au moins un bombardement ionique important de la pointe. L'impact des ions développe des cratères sur la surface émissive, en créant des protubérances ou aspérités. Il a été indiqué précédemment que de telles protubérances conduisent à une augmentation locale d'émission due à un accroissement du champ. Lorsque le bombardement, qui de ce fait ne peut que s'intensifier se poursuit, la protubérance voit son relief s'accroître et une décharge finit par se produire, pouvant causer la destruction de la pointe toute entière.

#### 2°) Obtention d'une surface décontaminée

La plupart des expériences réalisées avec le microscope à émission de champ exigent un émetteur non contaminé pendant une période suffisante pour permettre les observations expérimentales.

A une pression  $P$ , le nombre de molécules par seconde de la phase gazeuse venant en contact avec l'unité de surface de la pointe est donné par

$$\frac{dn}{dt} = P / (2\pi m k T)^{1/2} \quad \text{mol} / \text{cm}^2 \text{ sec} \quad (14)$$

Si 10 % ou 1 % de molécules restent adsorbées une monocouche se forme respectivement en 10 ou en 100 sec pour  $P = 10^{-7}$  mm Hg et  $T = 300^\circ\text{K}$ . Bien que généralement l'image d'émission s'observe à partir de cette valeur de la



pression, l'exigence d'une surface décontaminée tout comme les risques de décharge imposent une pression inférieure à  $10^{-7}$  mm Hg.

## I. Technique d'obtention du vide poussé

Elle implique la réalisation de pressions inférieures à  $10^{-6}$  (vide élevé) et même inférieures à  $10^{-9}$  (vide très élevé). Ce sont les travaux d'Alpert (4) et Redhead (26) qui ont notamment contribué à son développement. Une mise au point peut être trouvée dans la thèse de Faron (27) faite dans ce laboratoire.

Le vide limite résulte de l'équilibre entre le taux d'évacuation des gaz par les pompes et le taux d'arrivée des gaz provenant de différentes sources. Le déplacement de l'équilibre s'obtient donc par augmentation du débit des pompes et par la réduction d'arrivée des gaz.

L'amélioration du débit des pompes impose vite des installations trop encombrantes et onéreuses quand il s'agit d'évacuer des enceintes expérimentales en verre de faible volume (inférieur à 5 litres). Le problème essentiel réside alors dans la détermination et la réduction à un niveau tolérable de toutes les sources de gaz résiduels (26). C'est également la seule façon de maintenir un vide poussé dans les conditions statiques. Examinons, en tenant compte de ces contingences, les différentes conditions qu'impose la réalisation du vide poussé et indiquons les solutions adoptées.

### 1°) Elimination des fuites

Dans tout appareil à vide la recherche des faibles fuites constitue une difficulté majeure. La quantité de gaz par seconde  $U$  introduite dans l'appareil est définie par,

$$U = PV / t \quad (15)$$

où  $V$  est le volume introduit en  $\text{cm}^3$  à la pression  $P$  en atm et  $t$  le temps en sec.  $U$  s'exprime en  $\text{atm.cm}^3/\text{sec}$ .

En général le passage de l'air à travers la fuite suit la loi de l'écoulement visqueux. Si  $p_1$  désigne la pression extérieure (égale à une atmosphère) et  $p_2$  la pression dans l'enceinte,  $\eta$  étant le coefficient de viscosité,  $U$  s'écrit :

$$U = (p_1^2 - p_2^2) / \eta \quad (16)$$

Plus la pression  $p_2$  est minime, plus la fuite devient importante.



Aussi des fuites extrêmement faibles, qui ne sont pas gênantes dans la pratique courante du vide grossier, constituent un obstacle à la réalisation et au maintien de très basses pressions. Relativement faciles à localiser dans le verre, elles le sont beaucoup moins dans les parties métalliques ou les jonctions verre-métal.

Dans la mesure où le volume suspect peut être isolé de façon à suivre la variation de pression à la jauge à ionisation, des fuites très inférieures à  $10^{-10}$  atm.cm<sup>3</sup>/sec sont décelées, mais en général ne peuvent être localisées de façon précise. D'autre part les observations doivent s'étaler souvent sur plusieurs jours, afin de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un dégazage des parois de l'appareillage qui se traduit après une durée suffisante par un palier de la pression.

Une autre méthode préconisée par Alpert (4) consiste à appliquer sur l'endroit présumé de la fuite un coton imbibé d'acétone. La sensibilité de la jauge à ionisation pour le mélange air-acétone étant différente, des fuites assez faibles peuvent être effectivement repérée, mais il faut tenir compte du temps souvent très long de diffusion à travers le fuite. Lorsque la fuite est vraiment minime, elle peut être bouchée temporairement par le liquide, ou encore le débit d'acétone peut être trop faible et dans les deux cas les indications de la jauge sont difficilement concluantes.

Pour de telles microfuites, la détection par le spectromètre de masse à l'hélium s'impose. La sensibilité de cette méthode (de l'ordre de  $10^{-10}$  atm.cm<sup>3</sup>/sec) permet de localiser des fuites ayant échappé à tous les autres procédés de détection, telles que celles existant le long d'électrodes enrobées de verre sur plusieurs centimètres. Le vide est fait dans l'appareil relié au spectromètre, préalablement réglé sur la masse de l'hélium. Un jet de ce gaz est ensuite dirigé sur l'endroit suspect pendant une durée suffisante afin de tenir compte du temps de réponse qui dépend de l'importance de la fuite, de la valeur de la pression, de la longueur et du diamètre des canalisations et du débit des pompes. La rareté de l'hélium dans l'air contribue au fait que son passage dans l'appareil se traduit par une augmentation très nette de la pression partielle d'hélium enregistrée par le détecteur.

## 2°) Tensions de vapeur

L'élimination des substances dont la tension de vapeur est supérieure à la pression minimum désirée pose essentiellement le problème de l'isolement de l'enceinte à vide et de la nature des pompes.



La présence de robinets en verre interdit l'étuvage de l'appareillage et limite au mieux le vide à  $10^{-7}$  mm Hg, tension de vapeur de la graisse. Des vannes métalliques sans graisse sont donc utilisées à la place.

Les premières vannes essayées avaient été réalisées dans le laboratoire (27). D'abord excellente ( $10^{-17}$  l/s) la conductance de fuite de ces vannes ainsi que leur étanchéité s'altèrent irrémédiablement à la suite d'un certain nombre d'étuvages et manipulations. Les vannes Granville-Philips type C montées ultérieurement donnent par contre satisfaction bien qu'en fonctionnement depuis deux ans. Elles sont étuvables à  $450^{\circ}\text{C}$  et leur conductance de fuite est de  $10^{-13}$  l/s. L'obturation est assurée en comprimant un anneau d'argent, situé au centre d'une membrane flexible en nickel, contre un siège en monel.

Le système de pompage est du type classique, pompe à palettes et pompe à diffusion. Les pompes à diffusion de mercure conduisent théoriquement à un vide limite inférieur à celui des pompes à diffusion d'huile, à condition d'employer trois pièges à azote liquide dont le niveau est maintenu constant. Ces servitudes et des problèmes d'encombrement rendent les pompes à diffusion d'huile plus pratiques et plus répandues.

Une pompe à diffusion d'huile à refroidissement par air, a d'abord été essayée. Sa vitesse de pompage trop faible a incité à la remplacer par une pompe à deux étages refroidie par eau, de type Hickman (marque Balzers Diff 20G) Avec l'huile DC 704, la vitesse de pompage de l'air sous  $10^{-4}$  mm Hg est de 4 l/s. Le piège à azote liquide a été supprimé. Sa présence réduisait la vitesse de pompage et n'influait pas sur le vide limite. Celui-ci, mesuré à la jauge à ionisation, est dans les conditions dynamiques de l'ordre de  $10^{-8}$  mm Hg. Il faut pour cela une enceinte bien dégazée et protégée contre le retour des vapeurs d'huile.

### 3°) Dégazage

La vitesse de diffusion des gaz et leur désorption augmentent exponentiellement avec la température, de sorte qu'un traitement thermique dans une étuve coiffant l'appareil permet de réduire ces phénomènes de plusieurs ordres de grandeur. A la suite d'une remise à l'air prolongée ou lorsqu'une soudure de verre a été pratiquée, il faut un minimum de trois cycles de dégazage, à  $350^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures, pour réduire la diffusion et la désorption des gaz à un niveau tolérable. Lors du refroidissement de l'enceinte, au-dessous



de 300°C, la température de tous les éléments métalliques susceptibles d'être dégazés par chauffage électrique est élevée simultanément par intermittence.

#### 4°) Reflux et redésorption des gaz

Le reflux et la migration des vapeurs d'huile et des gaz évacués sont limités grâce à un condenseur refroidi par eau situé au-dessus de la pompe à diffusion et un piège étuvable à alumine active de type Biondi (28).

La redésorption des gaz piégés par les pompes ioniques (jauge à ionisation) ou les getters à titane constitue un problème différent. Ces pompes sont employées pour réduire la pression dans un système isolé. La redésorption est en relation avec le taux de saturation et la température de fonctionnement de ces pompes. Il importe donc essentiellement de limiter le volume du système, de dégazer ces pompes aussi complètement que possible et de ne pas dépasser leur température optimum de fonctionnement. Dans ces conditions une pression initiale de l'ordre de  $10^{-9}$  mm Hg peut être obtenue à nouveau en remettant les pompes en marche après un arrêt de plusieurs semaines.

#### 5°) Désorption gazeuse produite par les ions et les électrons

Les ions, les électrons et même les photons peuvent être responsables d'une désorption. Ce phénomène n'est pas négligeable lors du fonctionnement du microscope à émission. Le bombardement électronique de l'écran fluorescent désorbe et ionise des molécules qui étaient restées fixées sur l'écran et les parois du tube. Ce phénomène est si important que le tube à émission a dû être relié par l'intermédiaire d'un anneau métallique mis à la terre à la jauge à ionisation, dont le fonctionnement serait perturbé sans ce dispositif lors de l'application de la haute tension au microscope.

Or l'action pompante de la jauge à ionisation est indispensable pour maintenir le vide dans le système statique. En fait elle est même insuffisante. En effet le tube à émission et plus particulièrement l'écran sont susceptibles, par construction, d'emmagasiner de grosses quantités de gaz difficilement désorbables.

Des pompes à évaporateur de titane (25) ont d'abord été essayées. Il s'agit essentiellement d'une jauge à ionisation dont le collecteur a été remplacé par un filament évaporateur de titane (marque CSF, PV 612). L'action pompante, théoriquement égale à 2 l/s dans le domaine  $10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-8}$  mm Hg, atteint vite un palier par suite d'un échauffement considérable de cette pompe. Le refroidissement n'a pas été prévu par le constructeur, et les moyens utilisés



(serpentin à circulation d'eau et ventilateur) se sont révélés peu satisfaisants.

Par contre un groupe de quatre getters à titane (marque CSF-PV 651) de vitesse de pompage globale égale à 8 l/s à  $3 \cdot 10^6$  mm Hg (29) s'est montré plus efficace. Le titane est évaporé par intermittence au moyen d'un dispositif automatique, de sorte qu'un ventilateur suffit à maintenir la température des parois entre 30 et 40°C, condition d'un bon fonctionnement.

#### 6°) Perméabilité gazeuse de l'enveloppe

Il s'agit de la perméabilité que présentent certains verres pour l'hélium atmosphérique. Elle constitue le dernier phénomène s'opposant à l'obtention d'une pression réduite. Sauf dans le cas où des techniques cryogéniques à l'hélium liquide sont utilisées, la rareté de l'hélium dans l'air laisse supposer que ce phénomène ne se produit qu'à partir de  $10^{-10}$  ou même  $10^{-12}$  mm Hg. Dans l'appareil utilisé, les effets de désorption gazeuse et de contamination due au fluide moteur des pompes sont certainement plus importants.

### II. Mesure du vide

Les appareils de mesure utilisés sont conventionnels. Des jauges Pirani (marque L.K.B.) contrôlent la pression jusqu'à  $10^{-4}$  mm Hg, et une jauge à ionisation type Bayard Alpert les pressions inférieures. Dans ces jauges, la réduction des dimensions du collecteur d'ions et l'emplacement particulier de celui-ci permet d'abaisser de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  mm Hg la limite inférieure du domaine de mesures.

### III. Description de l'appareil

L'appareil dans son ensemble est schématisé sur la figure 7, les pointillés délimitant les portions étuvables. Il comprend :

1°) Vide primaire : la pompe à palettes à deux étages (A) assurant une pression de  $10^{-3}$  mm Hg, un piège à anhydride phosphorique, un robinet de remise à l'air et un robinet d'isolement.

2°) Vide secondaire : un ballon qui sert de volant de vide, la pompe à diffusion (B), le condenseur d'arrêt des vapeurs d'huile (C), le piège à alumine (D), la jauge Pirani (G)



# FIGURE 7

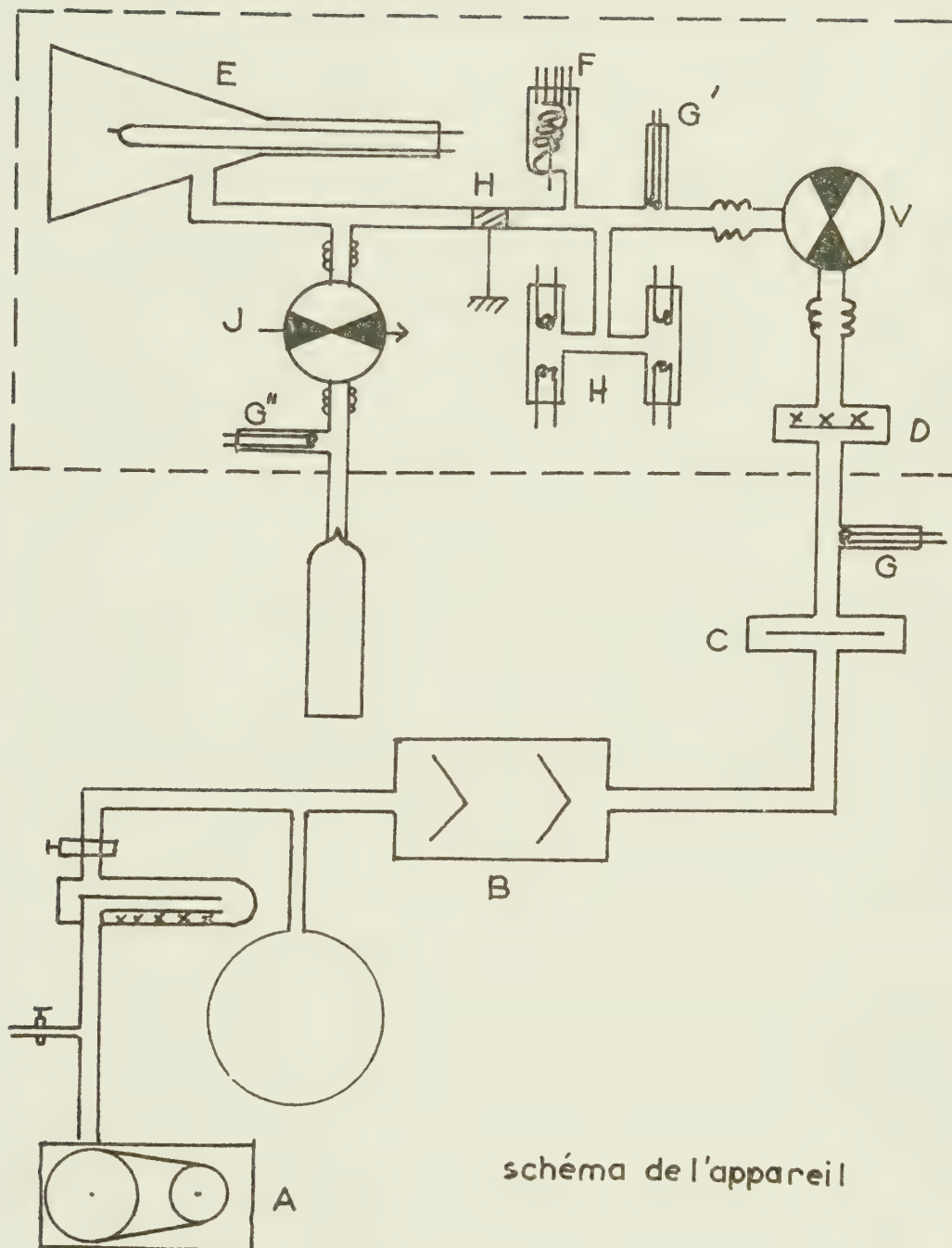


schéma de l'appareil



3°) Vide poussé : la vanne métallique (V), la jauge Pirani (G') la jauge à ionisation (F), les getters à titane H, le tube à émission (E)

4°) Rampe à gaz : la vanne à fuite réglable (J) marque Granville-Philips, la jauge Pirani (G'') et des bouteilles de réserve de gaz.

#### IV. Performances de l'appareillage

Les opérations décrites ci-après permettent, après une remise à l'air prolongée, de passer de la pression atmosphérique à  $10^{-9}$  mm Hg environ.

La pompe à palettes fonctionne d'abord de 6 à 12 heures, puis la pompe à diffusion pendant 48h environ avant de commencer l'étuvage. Ces durées sont données à titre indicatif et peuvent être réduites. Cependant pour une durée insuffisante d'évacuation préalable, la remontée de pression lors de l'étuvage est trop importante, ce qui augmente les risques d'oxydation, des vannes en particulier et également de l'huile de la pompe à diffusion. D'autre part celle-ci se désamorce vers  $8.10^{-2}$  mm Hg.

Trois cycles d'étuvages de 24 heures chacun à  $380^{\circ}\text{C}$  sont ensuite effectués, en élevant très progressivement la température. Les vannes métalliques sont reliées à l'appareil par des soufflets en verre pyrex, dont le rôle est de limiter les risques de fracture du verre dus aux tensions créées par la température. La pression se maintient généralement au-dessous de  $10^{-5}$  mm Hg, sauf au début de l'étuvage, entre  $60$  et  $200^{\circ}\text{C}$ , où elle peut monter pendant de courts instants jusqu'à  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  mm Hg. La montée de la température s'effectue en 6 heures, et le palier à  $380^{\circ}\text{C}$  est maintenu pendant 12 heures. Le refroidissement demande au moins 6 heures.

Lors de cette dernière étape, au-dessous de  $300^{\circ}\text{C}$ , la jauge à ionisation, les getters à titane et la boucle de tungstène supportant la pointe émissive sont simultanément dégazés électriquement par intermittence. Cette opération est essentielle, mais elle peut être compromise par l'altération des contacts électriques, oxydés par les chauffages répétés. Dans ce cas les effets de l'étuvage sont pratiquement très réduits. Pour éviter ce phénomène, il est recommandé de souder, lorsque cela est possible, les électrodes aux fils d'arrivée de courant, ainsi qu'il a été procédé pour la jauge à ionisation.

La coiffe assurant l'isolement thermique et recouvrant l'appareil lors de l'étuvage, est enlevée vers  $70^{\circ}\text{C}$  et les vannes sont fermées. La pression est alors de  $10^{-7}$  mm Hg environ et si l'étuvage a été suffisant, la pression décroît



rapidement à  $10^{-8}$  mm Hg, puis au bout d'une à deux heures à  $10^{-9}$  mm Hg environ, sous l'influence du refroidissement et de l'action pompante de la jauge à ionisation et des getters. Dans le cas contraire, un ou plusieurs autres étuvages sont nécessaires. Bien entendu le système ne doit présenter aucune fuite détectable au spectromètre à hélium.

La pression réduite limite obtenue est de l'ordre de  $5.10^{-10}$  mm Hg après un étuvage particulièrement prolongé (deux jours et demi). Elle est couramment de  $10^{-9}$  à  $5.10^{-9}$  mm Hg.

Ces valeurs médiocres peuvent s'expliquer par les moyens de pompage relativement modestes par rapport aux portions de l'appareillage susceptibles de désorber beaucoup de gaz, telles que vannes, électrodes et raccords en métal et surtout l'écran du tube à émission.

Par contre ces pressions réduites peuvent être conservées plusieurs semaines une fois les vannes fermées. Il suffit de remettre en marche la jauge à ionisation et les getters.

---

## B - Le tube à émission

---

Le tube à émission comprend essentiellement l'écran et la pointe (fig. 8). L'importance de la pointe étant primordiale, sa réalisation bien que délicate, présente plus d'intérêt que celle de l'écran.

### I. L'écran

La forme du tube et de l'écran constituant l'anode n'est pas déterminante. Afin de rendre la photographie de l'image plus commode, l'écran a été déposé sur le fond plat d'un tube en forme d'erlenmeyer.

Trois difficultés se présentent. Elles concernent le dépôt de la substance fluorescente, les moyens de rendre ce dépôt conducteur, l'adjonction de l'électrode permettant de porter l'écran sous tension.

#### 1°) Dépôt de la substance fluorescente

Bien que moins brillante que le sulfure de zinc à température ordinaire, la willemite a été choisie car elle est moins altérable par les métaux évaporés, le chauffage et le bombardement ionique.



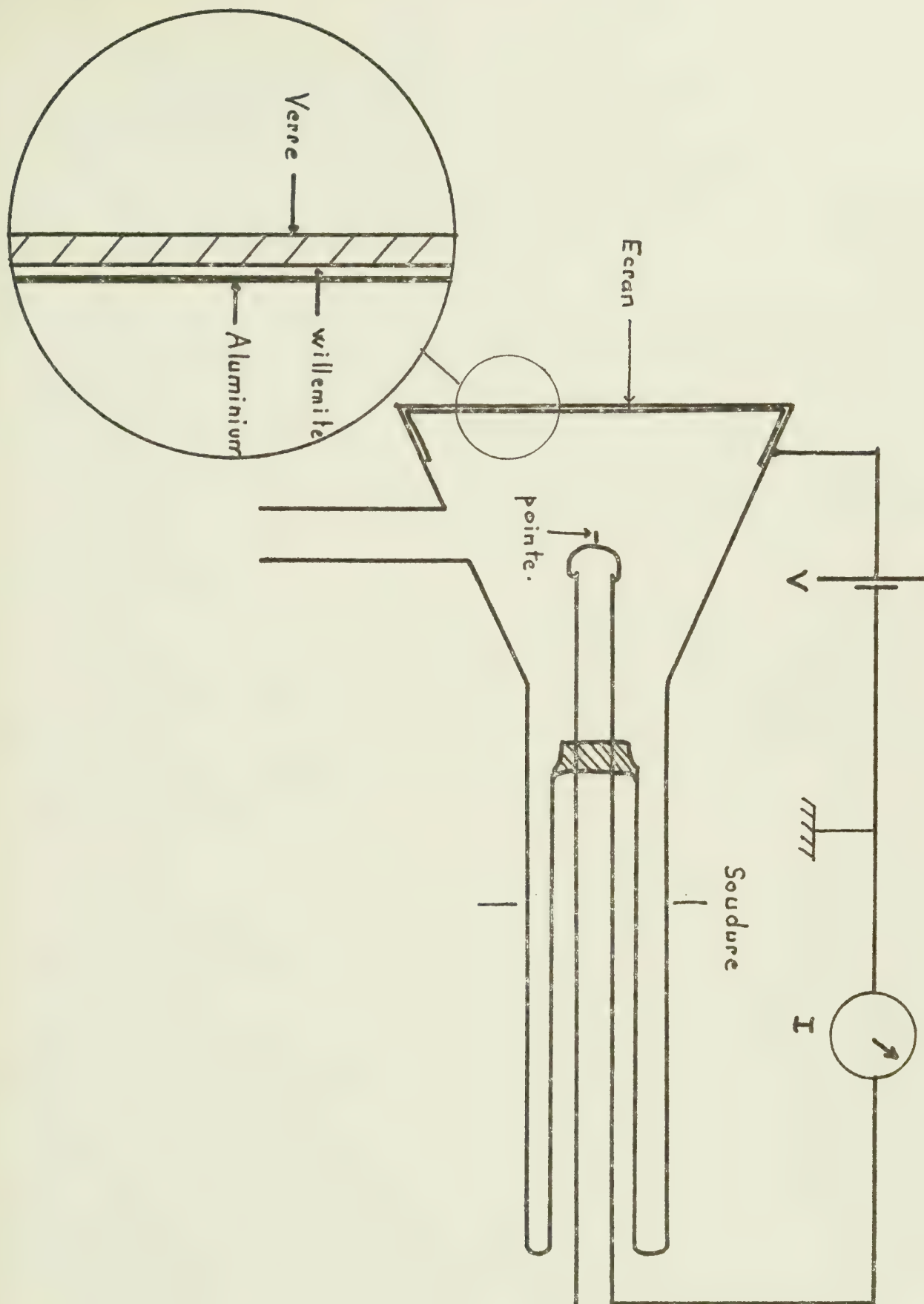


FIGURE 8. SCHEMA DU TUBE A EMISSION .



Gomer (22) donne trois méthodes pour effectuer le dépôt. Celle dite à l'acide phosphorique a été employée. Elle consiste à pulvériser la willemite en poudre sur le fond du tube, préalablement recouvert d'une pellicule composée d'acide phosphorique concentré dissout dans l'acétone. Le tube est ensuite chauffé à 400°C pendant deux heures, traitement qui rend le dépôt adhérent.

## 2°) Conductivité électrique de l'écran

Une méthode consiste à souffler à l'intérieur du tube maintenu à 450°C, avant le dépôt de willemite, la vapeur formée au-dessus du chlorure stanneux fondu (22). Ce traitement s'est avéré insuffisant pour rendre l'écran conducteur. Aussi a-t-il été complété, une fois l'écran déposé, par une vaporisation d'aluminium sous vide. En fait, la métallisation seule suffit déjà pour rendre l'écran conducteur. La couche d'aluminium apparaît brillante et réfléchissante.

## 3°) Electrode

Elle est constituée par un passage en tungstène de 1 mm de diamètre à travers l'erlenmeyer. Le contact entre cette tige de faibles dimensions et l'écran conducteur ne se fait pas toujours très bien et cette électrode en saillie risque de constituer une source de fuite, provoquée par exemple par un léger choc au cours des manipulations.

## 4°) Tube définitif

Un écran réalisé dans ces conditions a effectivement permis d'observer des images d'émission, sans donner vraiment satisfaction. En effet un tel écran est non uniforme et non adhérent par endroits. Sa conductivité est faible et le contact avec l'électrode fragile. Un tube de conception identique a donc été exécuté par la Société C.S.F. ayant la pratique de fabrication d'écrans pour tubes cathodiques (fig. 8). Seule l'électrode diffère un peu. Elle est constituée par une "boutonnière" de métal présentant une large surface de contact avec le revêtement métallique. L'adhérence de ce revêtement a occasionné des difficultés avec un premier tube, la couche d'aluminium s'étant entièrement décollée et pulvérisée lors de la mise sous tension. Une hydratation excessive du dépôt métallique, due à la condensation de vapeur d'eau lors de la soudure du tube (cf fig 8), semble être la cause de ce phénomène. En effet il ne s'est pas reproduit avec un second tube, dont l'écran a été maintenu à plus de 60° pendant cette soudure.



## II. La pointe

### 1°) Remarques sur la nature de l'émetteur

La théorie du microscope à émission de champ a déjà permis de souligner le rôle prépondérant joué par la forme géométrique de l'émetteur. La nature de celui-ci n'est pas moins importante.

Les isolants et dans une certaine mesure les semi-conducteurs ne peuvent être employés à confectionner la pointe pour des raisons de résistivité électrique. Gomer (22) indique que, pour une chute de potentiel de 1 KV le long de la partie effilée de l'émetteur (environ 0,1 cm), le matériau constituant la pointe doit avoir une résistivité maximum de 3  $\mu$  cm si I (courant d'émission) =  $10^{-7}$  A.

Les propriétés mécaniques de l'émetteur entrent aussi en considération. La tension superficielle  $\sigma$  due à un champ F à la surface d'un conducteur est donnée par l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} (F / 300)^2 \quad \text{dynes / cm}^2 \quad (17)$$

Elle est de l'ordre de  $10^{10}$  dynes /  $\text{cm}^2$ , ce qui élimine les métaux peu durs, à faible température de fusion, à moins que la pointe ne soit formée in situ à partir de la phase vapeur. Cette technique de croissance de "whiskers" inventée par Gomer (31) donne une pointe entièrement monocristalline et très fine comme émetteur. Celui-ci peut alors être de l'or et même du mercure. Cette technique paraît très séduisante, mais les images d'émission sont alors moins bonnes, le "whisker" adhère généralement moins au support et devient donc plus difficile à décontaminer par chauffage sans destruction. Il est également rarement unique.

En émission de champ ordinaire, l'émetteur peut être élaboré à partir de fils d'un métal dont la température de fusion est supérieure à 1300°K, si ce métal est peu oxydable et si l'oxyde est volatil. Autrement la température de fusion de 1500°K représente la limite inférieure. Il est souvent nécessaire en effet de porter la pointe par chauffage électrique à une température supérieure afin de la débarrasser de tous contaminants, tels que l'oxygène notamment dont la chaleur d'adsorption sur la plupart des métaux est de 5 à 6 eV. Si la température de fusion de l'émetteur n'est pas très supérieure à celle du traitement décontaminant, celui-ci altère les propriétés géométriques de la pointe en produisant un émoussage excessif.



Il existe d'autres méthodes de décontamination de surface métallique sous vide poussé. Roberts (32) cite ainsi la désorption de champ, l'évaporation le clivage des cristaux, les réactions chimiques et le bombardement ionique. Dans le cas de l'émetteur à émission de champ le chauffage électrique représente la solution la plus simple et la plus généralement utilisée. La désorption de champ, inventée par Müller (33) ne commence à être employée que depuis peu. Elle consiste à augmenter et à inverser le champ, le potentiel de la pointe étant alors positif par rapport à l'écran.

## 2°) Montage de la pointe (fig. 8)

Le fil métallique à partir duquel la pointe doit être faite ultérieurement est d'abord soulé à une boucle de tungstène blanchi, elle-même soudée électriquement à deux passages en tungstène ou en molybdène. C'est le passage du courant dans cette boucle qui permet de porter la pointe à haute température. Lors des étuvages, cette boucle est chauffée plusieurs heures pour la dégazer. Cette opération risque de produire une torsion ou un fléchissement de la boucle, mais en son absence une remontée considérable et définitive de pression est observée lors du dégazage de la pointe, le système étant isolé. Les risques de fléchissement ont été limités, par la diminution de la longueur (de 12 à 6 cm) et l'augmentation du diamètre de la boucle de tungstène (de 3 à 5 mm). Afin de diminuer le dégazage de cette boucle, son diamètre a été réduit par électrolyse à l'endroit de la soudure de la pointe. Cet artifice permet de limiter à un centimètre environ la zone la plus chaude.

Le fil métallique soudé à la partie amincie de la boucle est coupé à quelques millimètres. La pointe est ensuite formée, car étant très fragile il n'est pas possible d'inverser les opérations.

## 3°) Métal employé

Les premiers essais ont porté sur le cuivre. Les considérations développées relatives au point de fusion ( $1363^{\circ}\text{K}$  pour le cuivre) et à l'oxydabilité expliquent l'échec des tentatives faites pour utiliser ce métal comme émetteur, notamment avec les moyens employés pour réaliser le vide. Après l'étuvage, même conduit très lentement et bien que l'appareil ait été rempli d'hydrogène après trois jours de pompage à température ordinaire, une oxydation et un émoussage accentué de la pointe sont néanmoins observés. Le choix s'est donc porté vers des métaux plus réfractaires, tels que le molybdène ( $F = 2898^{\circ}\text{K}$ )



#### 4°) Aiguisage de pointes en molybdène

Il est préférable de disposer d'un fil de petit diamètre, de l'ordre du dixième de millimètre. L'obligation de souder le fil métallique à la boucle avant de l'affiner rend l'examen au microscope optique difficile et risqué.

Différents essais ont donc été effectués avec des fils non montés, suivis d'examen au microscope optique, afin de déterminer la méthode et les conditions optimum d'aiguisage.

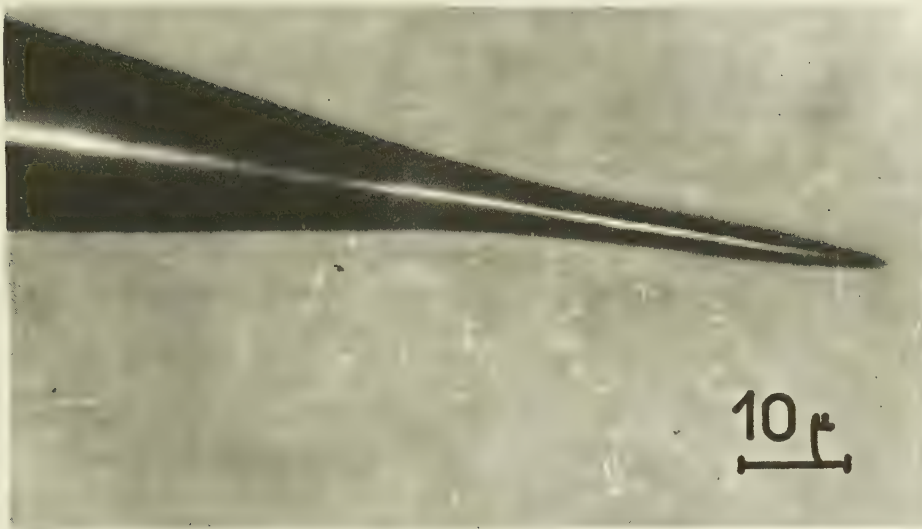
Bien qu'un auteur japonais préconise un polissage manuel (34), la méthode électrolytique est très généralement employée. La pointe doit être verticale par rapport au bain d'électrolyte, dont la nature varie beaucoup avec les auteurs. La technique semble avoir été élaborée empiriquement, sur la base d'essais souvent non précisés.

A la suite de Bradley et d'Asaro (35), la soude normale a été essayée, mais c'est avec de l'acide phosphorique concentré et une contre-électrode constituée par un anneau immergé de platine d'environ 4 cm de diamètre que les meilleurs résultats ont été obtenus. Le groupe de Dyke (19) qui recommande cette méthode fixe le domaine de tension à 15 - 20 V en courant alternatif et précise que la pointe doit être animée d'un mouvement de va-et-vient vertical par rapport à la solution. Ce mouvement permet effectivement d'éviter que la concentration en oxyde (de couleur brune) n'augmente autour de la pointe. La dissolution électrolytique s'effectue très régulièrement à partir de l'extrémité qui reste le plus longtemps immergée. Si ce va-et-vient est assuré par un mouvement mécanique, il est raisonnable de supposer que, dans des essais analogues, le rayon de courbure du fil soudé à la boucle reste comparable à celui obtenu avec les fils d'essai.

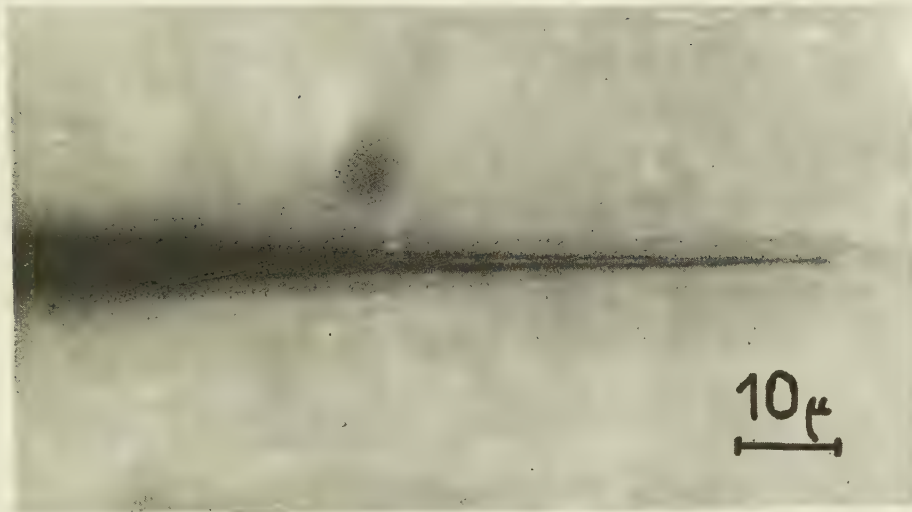
Après avoir déterminé la tension optimum (18 V) le problème de la durée de l'électrolyse se pose. L'extrémité de la pointe plonge dans le bain à chaque va-et-vient et en ressort de plus en plus fine par dissolution. L'électrolyse s'arrête d'elle-même lorsque la pointe ne pénètre plus dans l'électrolyte à chaque mouvement. La photographie 9a représente la forme de la pointe obtenue dans ces conditions. Si l'électrolyse est arrêtée un peu avant ce moment, la pointe, représentée sur la figure 9b, est plus effilée. Les photographies 9a et 9b ont été prises au microscope métallographique (Leitz Ortholux). L'oculaire micrométrique permet de faire une estimation par excès du rayon de courbure à l'extrémité en déterminant le diamètre comme s'il s'agissait d'un cylindre et non d'un cône. Ce rayon ainsi mesuré est de 0,8  $\mu$  pour la pointe



FIGURE 9



9 a



9 b



9 c



de la figure 9a et de  $0,5 \mu$  pour celle de la figure 9b. Ces valeurs se situent bien dans le domaine  $0,1 - 1 \mu$  que prévoit la théorie du microscope à émission de champ afin de maintenir la haute tension dans des limites raisonnables (1 - 20 KV).

Il faut préciser que les figures 9a et 9b représentent les pointes brutes qui n'ont pas été chauffées sous vide. Après ce traitement l'extrémité devient plus arrondie et se rapproche du profil signalé dans le chapitre I.

Un polissage électrolytique identique est effectué avec le fil en molybdène monté sur la boucle. La pointe une fois affinée a une longueur de quelques millimètres, ce qui réduit les risques de torsion et assure une température pratiquement uniforme lors du dégazage. La partie écran du tube est alors soudée, et le tube est raccordé à l'appareil à vide.

Une certaine incertitude subsiste quant à la finesse de la pointe, qui n'a été examinée qu'à la loupe. Mais sur trois pointes ainsi préparées, trois ont donné de bonnes images, ce qui permet d'estimer la technique, sinon très pratique et sûre, du moins satisfaisante.

Le remplacement de l'émetteur, à la suite d'une décharge électrique par exemple, exige la fracture du tube à émission et nécessite le même cycle d'opérations. En général la boucle de tungstène ne peut être conservée, car les chauffages répétés la rendent très cassante.

### 5°) Décharge électrique

Sous une pression voisine de  $10^{-9}$  mm Hg, une décharge électrique peut encore se produire, même pour des courants d'émission relativement faibles. En une fraction de seconde l'image d'émission devient intense et disparaît. Les deux premières pointes ont été détruites de cette manière. Il est intéressant de voir dans quelle mesure les propriétés géométriques de l'émetteur sont affectées par ce phénomène.

L'examen de la photographie de la première pointe, représentée sur la figure 9c, permet de s'en rendre compte. Par comparaison avec les clichés 9a et 9b des modifications importantes de l'aspect sont visibles : boursouflures sur la tige et surtout fusion de l'extrémité dont le rayon de courbure est passé à  $3 - 4 \mu$ , ce qui interdit l'émission.

Dyke, qui a particulièrement étudié ce phénomène, présente des clichés semblables obtenus avec une pointe en tungstène (36) et tire de ses travaux les conclusions suivantes. L'arc peut se produire même sous vide élevé et le bombardement de la cathode par des substances provenant de l'anode ou par les gaz



résiduels n'est pas directement en cause. Il est amorcé à partir d'une valeur critique de la densité de courant ( $10^8 \text{ A/cm}^2$  pour le tungstène) amenant l'émetteur à une température voisine du point de fusion. Une vaporisation du métal se produit alors. Les atomes métalliques sont ionisés par les électrons émis et reviennent sur la pointe, ce qui a pour effet d'augmenter le champ et de neutraliser l'effet de charge donc d'augmenter l'émission. Un arc se produit et entraîne la multiplication par cent du courant d'émission. L'ensemble de ce processus a une durée de l'ordre de la microseconde.

### C - Equipement électrique et photographique

Il n'est question ici que des appareils en liaison avec la microscopie à émission de champ.

#### 1°) Haute tension

L'examen de l'équation de Fowler-Nordheim montre la non linéarité de l'émission en fonction du champ électrique qui intervient au carré et dans le facteur exponentiel.

Le générateur haute tension stabilisée constitue donc le premier équipement indispensable conditionnant la stabilité de l'émission et par là permettant des mesures de courant d'émission. Un générateur Brandenburg stabilisé à mieux que 1 % assure la variation continue de la tension dans le domaine 0 - 20 KV.

#### 2°) Courant d'émission

L'appareil de mesure dépend de l'importance du courant observé, qui est en général de  $10^{-8}$  à  $10^{-5}$  A. Les essais effectués avec différents micro-ampéremètres (Le Boeuf, Lemouzy, A.O.I.P.) se recoupent de façon satisfaisante. Pour des courants inférieurs à  $10^{-8}$  A, un électromètre Cary à condensateur, vibrant a été utilisé. Ces appareils sont branchés entre l'émetteur et une prise de terre commune à celle du générateur haute tension (fig. 9).

A moins d'appliquer la tension par micropulsations la limite supérieure du courant est de l'ordre de  $10^{-4}$  A, ce qui correspond à une densité de courant de  $10^5 \text{ A/cm}^2$ . Au-delà le courant d'émission provoque un chauffage excessif de l'émetteur pouvant amorcer une décharge électrique. Aussi est-il préférable de ne pas forcer le courant d'émission.



### 3°) Photographie de l'image

Un ensemble photographique polaroid Ribet-Desjardins a été utilisé. Le procédé polaroid est particulièrement pratique, car il facilite une détermination rapide, par essais, du temps de pose et permet de s'assurer immédiatement de l'enregistrement correct du phénomène. Avec le film Polaroid 3000 ASA, les vitesses d'exposition sont comprises entre 1/5 et 1/100 de seconde pour une ouverture de  $f = 1,9$ .

---



### TROISIEME CHAPITRE

Les observations expérimentales présentées dans ce chapitre sont relatives aux émetteurs en molybdène numérotés de 1 à 3 par ordre de rayon de courbure croissant. Les résultats concernant les émetteurs 1 et 2 ont été obtenus avec un premier tube dont l'écran, en particulier, a été réalisé par nos soins. Ce fait explique probablement une netteté plus faible de l'image d'émission. D'autre part une décharge électrique a amené la destruction de ces deux premières pointes, abrégeant les observations qui ont pu être poursuivies avec la troisième. Ces observations concernent la géométrie des émetteurs, leurs images d'émission et l'influence de l'état de contamination de leur surface.

#### A - GEOMETRIE DE L'EMETTEUR

##### I. Equation de Fowler-Nordheim

La vérification de l'équation de Fowler-Nordheim constitue le premier critère de la validité des observations expérimentales, le second se rapportant aux images d'émission.

Il a été démontré au chapitre I que la densité de courant et le champ électrique sont reliés respectivement au courant d'émission  $I$  et à la tension  $V$ . L'équation de Fowler-Nordheim (équation 6 page 5 chapitre I) s'écrit alors

$$I = AV^2 \exp \left[ -(B \frac{1}{V^{3/2}}) - \frac{1}{V} \right] \quad (18)$$

$A$  et  $B$  sont considérés comme des constantes, ce qui suppose plusieurs approximations et en particulier la constance de l'aire émissive et de la géométrie de l'émetteur. Cette relation est pratiquement utilisée chaque fois que les méthodes expérimentales ne justifient pas une grande précision. Sa transformée linéaire s'écrit,

$$\log \frac{I}{V^2} = \log A - (B \frac{1}{V^{3/2}}) - \frac{1}{V} \quad (19)$$

Les mesures intensité-tension relatives aux trois émetteurs non décontaminés d'air adsorbé sont réunies dans les tableaux suivants.



Tableau n°1 : Emetteur n°1 saturé -  $p \approx 5.10^{-9}$  mm Hg

| V volts | I ampères     | $I/V^2$         | $1/V$          | $\log I/V^2$ |
|---------|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| 3 000   | $7,0.10^{-7}$ | $7,8.10^{-14}$  | $3,33.10^{-4}$ | -13,11       |
| 3 250   | $1,5.10^{-6}$ | $1,42.10^{-13}$ | $3,08.10^{-4}$ | -12,85       |
| 3 500   | $3.10^{-6}$   | $2,45.10^{-13}$ | $2,86.10^{-4}$ | -12,61       |
| 3 750   | $5,5.10^{-6}$ | $3,9.10^{-13}$  | $2,62.10^{-4}$ | -12,41       |
| 4 000   | $9.10^{-6}$   | $5,62.10^{-13}$ | $2,5.10^{-4}$  | -12,25       |
| 4 250   | $14.10^{-6}$  | $8,85.10^{-13}$ | $2,36.10^{-4}$ | -12,05       |
| 4 500   | $23.10^{-6}$  | $1,13.10^{-12}$ | $2,22.10^{-4}$ | -11,95       |
| 4 750   | $35.10^{-6}$  | $1,55.10^{-12}$ | $2,1.10^{-4}$  | -11,81       |
| 5 000   | $52.10^{-6}$  | $2,08.10^{-12}$ | $2.10^{-4}$    | -11,68       |

Tableau n°2 : Emetteur n°2 saturé -  $p \approx 3.10^{-8}$  mm Hg

| V volts | I ampères      | $I/V^2$         | $1/V$          | $\log I/V^2$ |
|---------|----------------|-----------------|----------------|--------------|
| 4 000   | $2,2.10^{-8}$  | $1,37.10^{-15}$ | $2,5.10^{-4}$  | -14,86       |
| 4 250   | $4,5.10^{-8}$  | $2,5.10^{-15}$  | $2,36.10^{-4}$ | -14,60       |
| 4 500   | $8.10^{-8}$    | $4.10^{-15}$    | $2,22.10^{-4}$ | -14,40       |
| 4 750   | $16,5.10^{-8}$ | $7,33.10^{-15}$ | $2,1.10^{-4}$  | -14,14       |
| 5 000   | $32.10^{-8}$   | $1,28.10^{-14}$ | $2.10^{-4}$    | -13,89       |
| 5 500   | $8.10^{-7}$    | $2,62.10^{-14}$ | $1,82.10^{-4}$ | -13,58       |
| 6 000   | $2.10^{-6}$    | $5,5.10^{-14}$  | $1,67.10^{-4}$ | -13,25       |



Tableau n°3 : Emetteur n°3 saturé -  $p \approx 5.10^{-9}$  mm Hg

| V volts | I ampères     | $I/V^2$         | $I/V$          | $\log I/V^2$ |
|---------|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| 12 500  | $8.10^{-10}$  | $5,1.10^{-18}$  | $8.10^{-5}$    | -17,29       |
| 13 000  | $1,8.10^{-9}$ | $1,06.10^{-17}$ | $7,7.10^{-5}$  | -16,97       |
| 13 500  | $4,0.10^{-9}$ | $2,2.10^{-17}$  | $7,4.10^{-5}$  | -16,66       |
| 14 000  | $8,0.10^{-9}$ | $4,08.10^{-17}$ | $7,15.10^{-5}$ | -16,39       |
| 14 500  | $1,6.10^{-8}$ | $7,62.10^{-17}$ | $6,9.10^{-5}$  | -16,12       |
| 15 000  | $3,2.10^{-8}$ | $1,42.10^{-16}$ | $6,66.10^{-5}$ | -15,85       |
| 15 500  | $5,6.10^{-8}$ | $2,3.10^{-16}$  | $6,45.10^{-5}$ | -15,63       |

A partir des mesures résumées dans les tableaux ci-dessus, il importe de montrer les influences séparées de la tension  $V$  et de la fonction du travail électronique  $\phi$  sur le courant d'émission. Il faut ensuite vérifier dans quelle mesure la théorie de Fowler-Nordheim s'applique et donner une évaluation du rayon des trois pointes utilisées.

#### 1°) Paramètres $V$ et $\phi$

L'équation (18) montre que le courant d'émission est fonction de deux variables, la tension  $V$  et la fonction du travail électronique  $\phi$ .

Aussi la comparaison entre les propriétés géométriques des trois émetteurs suppose une valeur de  $\phi$  sensiblement identique dans les trois cas. La fonction du travail électronique est affectée par l'état de contamination de la surface émissive. Les émetteurs doivent donc être à un stade identique de contamination. Ceci se produit soit juste après le chauffage à incandescence de l'émetteur, soit plusieurs heures après, lorsque la surface émissive est saturée de gaz.

C'est la seconde solution qui a été choisie,  $\phi$  variant rapidement par rapport à la durée des mesures lorsque l'émetteur est décontaminé. Aussi les mesures résumées dans les tableaux n°1, 2 et 3 ont été effectuées douze heures après la décontamination de l'émetteur, durée garantissant la saturation de la surface métallique par les gaz adsorbés. Le courant d'émission ne dépend plus alors que de la tension, c'est-à-dire essentiellement du rayon de courbure de la pointe.

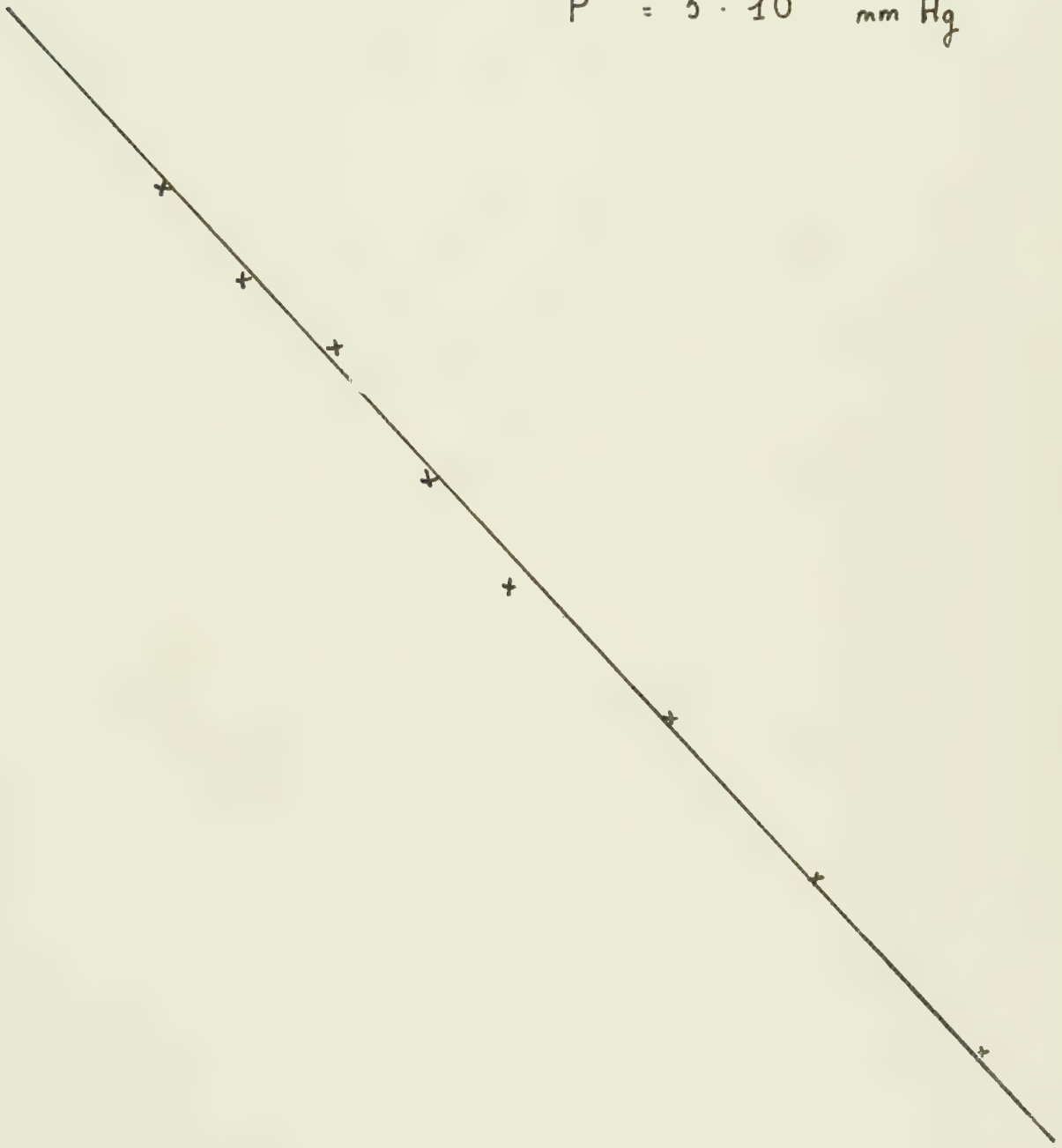


$\log \frac{I}{V^2}$        $\frac{\text{ampères}}{\text{volts}^2}$

# FIGURE 10

Emetteur n° 1

$P = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}$



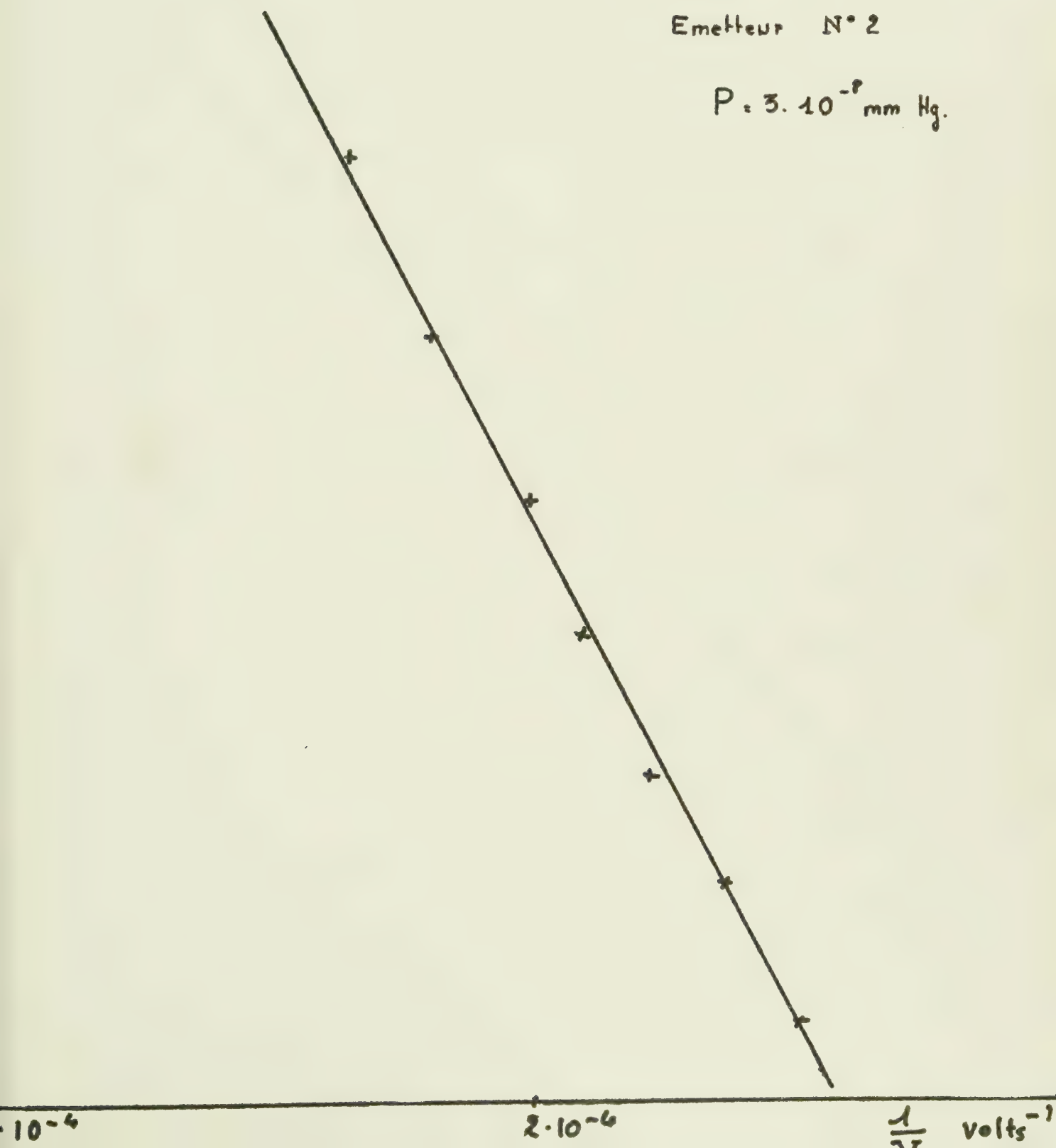


$\log \frac{I}{V^2}$        $\frac{\text{ampères}}{\text{volts}^2}$

# FIGURE 11

Emetteur N° 2

$P = 3 \cdot 10^{-8}$  mm Hg.



$\frac{1}{2}$ 
 $\frac{1}{2}$ 
 $\frac{1}{2}$

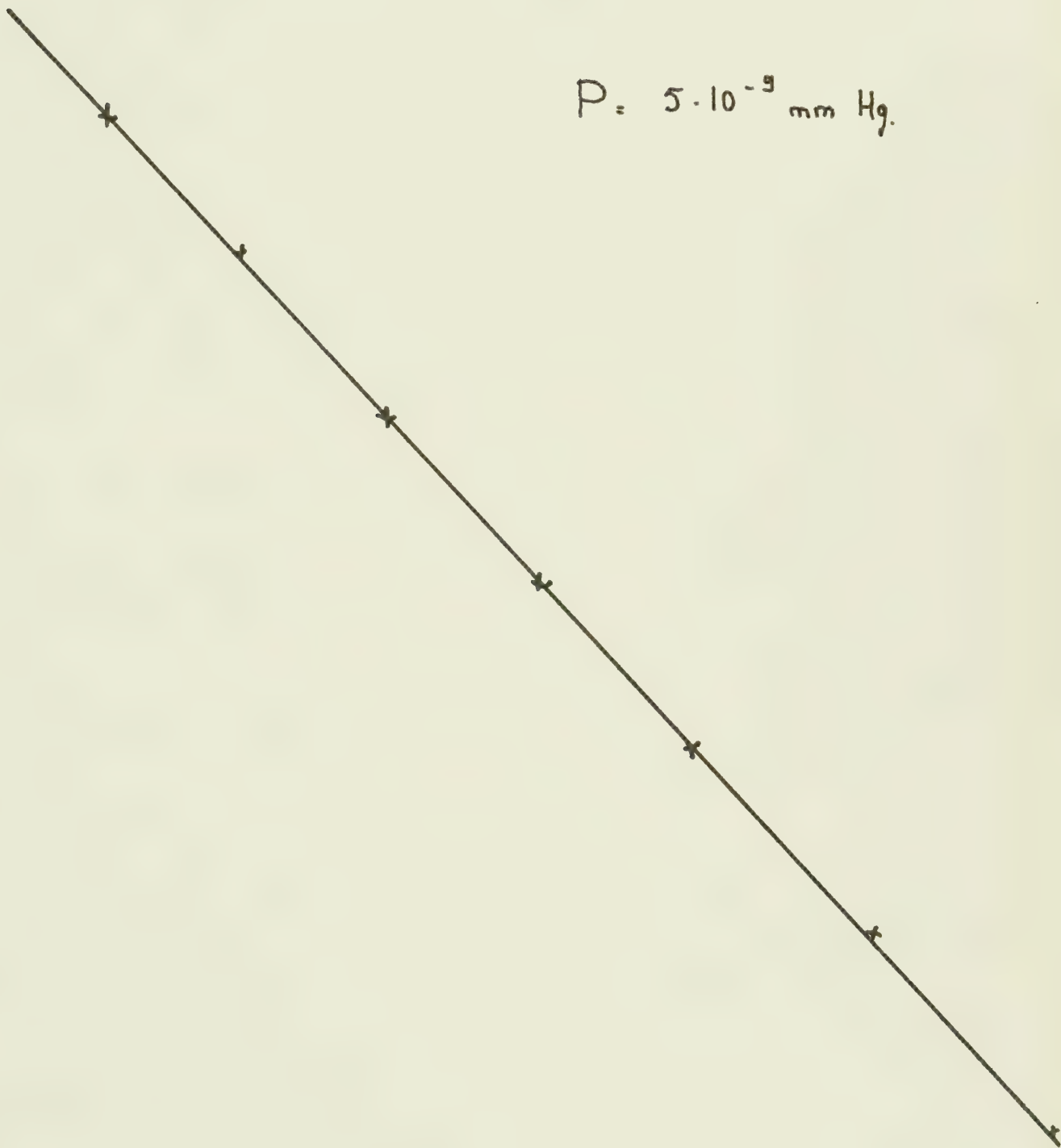


$\log \frac{I}{V^2}$        $\frac{\text{ampères}}{\text{volts}}$

# FIGURE 12

Emetteur no 3

$P = 5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg.



$3 \cdot 10^{-5}$

1

$10^{-2}$

5



## 2°) Vérification de l'équation de Fowler-Nordheim

Les transformées linéaires représentant  $\log \frac{I}{V^2}$  en fonction de  $\frac{1}{V}$  (équation 19) relatives aux émetteurs n°1, 2 et 3 saturés de gaz se trouvent sur les figures 10, 11 et 12. Dans les trois cas la **linéarité** s'observe dans un domaine de tension relativement étendu, compte tenu des approximations qu'implique l'équation 19. Plus le rayon de la pointe est petit, plus la tension permettant l'observation de l'image est faible (chapitre 1). Aussi **les domaines de mesure figurant** dans les tableaux n°1, 2 et 3 se présentent par ordre de tensions croissantes 3000 - 5000 V pour l'émetteur n°1, 4000 - 6000 V pour l'émetteur n°2, 12500 - 15000 V pour l'émetteur n°3. L'intensité maximum du courant d'émission observé est d'autant plus forte que la pointe est plus fine. Elle est de  $5 \cdot 10^{-5}$  A pour l'émetteur n°1,  $2 \cdot 10^{-6}$  A pour l'émetteur n°2 et  $5 \cdot 10^{-8}$  A pour l'émetteur n°3.

La croissance très rapide de l'intensité du courant d'émission en fonction de la tension est également caractéristique. Ce fait est mis en évidence sur la figure 13, établie à titre d'exemple pour le troisième émetteur à partir des données du tableau n°3. Il s'agit de la courbe représentative de l'équation 18 dont la transformée linéaire selon l'équation 19 se trouve sur la figure 12.

La courbe de la figure 13 indique que le courant d'émission est multiplié par 100 alors que la tension n'augmente que de 25 %. Cette courbe rend également compte du fait que l'émission de champ est un phénomène à seuil. Un minimum d'émission ne se produit pas tant que le champ n'atteint pas une intensité suffisante pour déformer la barrière de potentiel.

## 3°) Moyens d'estimation du rayon de courbure des émetteurs

Les trois pointes ont vraisemblablement un rayon de courbure compris entre 0,1 et 1  $\mu$ , et elles sont rangées de 1 à 3 par ordre de finesse décroissante. Une évaluation de leur rayon de courbure est possible.

a) Le calcul du facteur géométrique  $\beta$  par l'approximation hyperbolique conduit à l'équation simplifiée,

$$\beta \simeq 1/5 r \quad (\text{Chapitre I équation 10 p 7})$$

Sachant que le champ moyen est de l'ordre de  $5 \cdot 10^7$  V/cm la relation,

$$F = \beta V \quad (\text{Chapitre I équation 9})$$

donne,

$$r \simeq V/25 \cdot 10^7 \text{ cm} \quad (20)$$

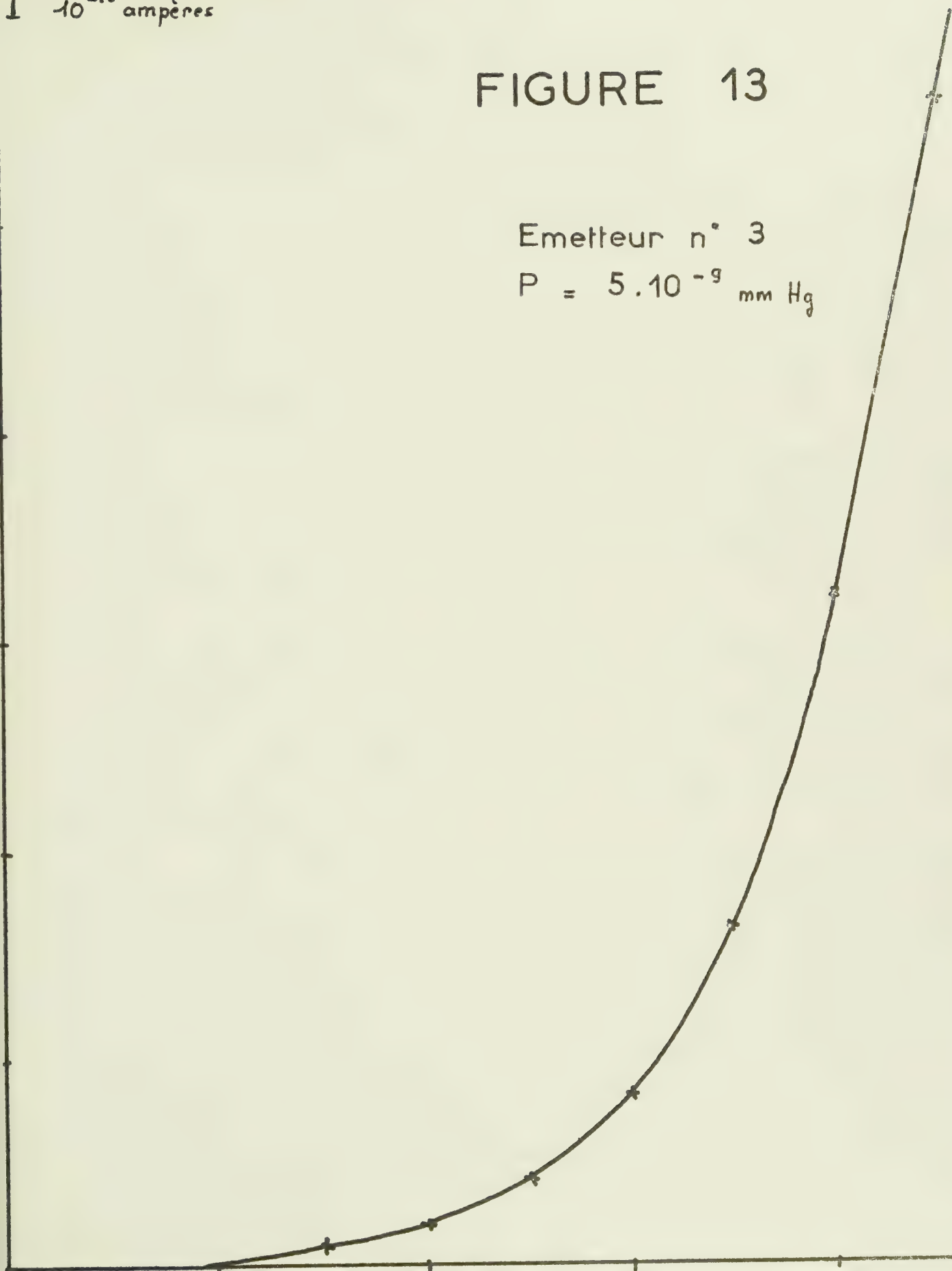


$I \cdot 10^{-10}$  ampères

# FIGURE 13

Emetteur n° 3

$P = 5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg





En prenant une valeur moyenne de la tension  $V$  pour les trois émetteurs, la relation 20 fournit,

$$r_1 \text{ (émetteur n°1) } \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm } (V_1 = 4\,000 \text{ V})$$

$$r_2 \text{ (émetteur n°2) } \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm } (V_2 = 5\,000 \text{ V})$$

$$r_3 \text{ (émetteur n°3) } \approx 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm } (V_3 = 14\,000 \text{ V})$$

Ces valeurs représentent des évaluations grossières, à du moins 20 % près, du rayon des émetteurs mais elles sont relativement plus précises que celles fournies par l'examen des pointes au microscope optique. Le rayon de la pointe n°1, représentée sur la figure 10c, est passé de la valeur qui vient d'être calculée  $r_1 = 1\,600 \text{ Å}$  à  $30\,000 \text{ Å}$  environ à cause d'une décharge électrique. Une telle modification est bien trop importante pour permettre l'émission, même en augmentant la tension.

b) Les transformées linéaires relatives aux trois émetteurs et représentées sur les figures 10, 11 et 12 sont groupées sur la figure 14. La pente de ces droites,  $S$ , est donnée par l'expression  $B \phi^{3/2}$  (équation 19).  $B$  est proportionnel à  $kr$ ,  $k$  étant une constante propre à chaque émetteur, voisine de 5. La pente  $S$  s'exprime donc par la relation,

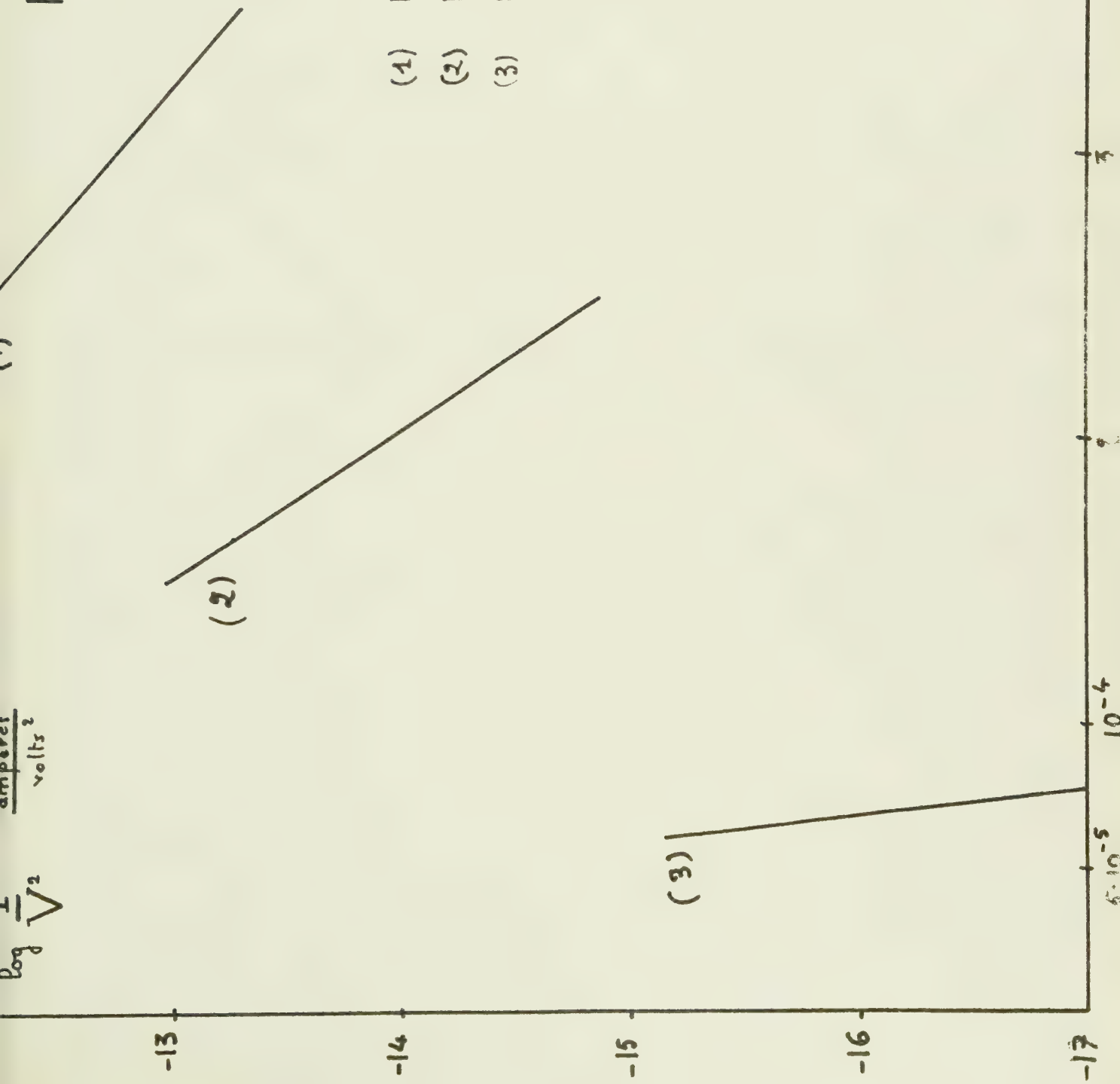
$$S = C (kr \phi^{3/2}) \quad (21)$$

où  $C$  représente la constante de proportionnalité. La valeur de  $C$  est élevée, de l'ordre de  $10^8$  (Chapitre I équation 6). Les quantités  $k$  et  $\phi$  étant très voisines sinon identiques pour les trois émetteurs, la pente des trois courbes de la figure 14 est proportionnelle au rayon de courbure. Les courbes n°1, 2 et 3 de la figure 14 relatives aux émetteurs n° 1, 2 et 3 se rangent effectivement par ordre de pente croissante.

Si la valeur de  $r_1$  proportionnelle à la pente de la courbe 1 est fixée arbitrairement à 1, les valeurs de  $r_2$  et  $r_3$  déduites des pentes des courbes 2 et 3 sont respectivement de l'ordre de 1,6 et 9. L'accord avec les valeurs précédemment calculées ( $r_1 \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $r_2 \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $r_3 \approx 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ) n'est pas très bon, surtout en ce qui concerne le rayon de courbure  $r_3$ . Il faut cependant remarquer qu'une valeur identique de  $\phi$  et de  $k$  a été supposée pour les trois émetteurs. Or de faibles écarts existent vraisemblablement sur ces paramètres pour chaque émetteur et en particulier pour l'émetteur n°3 beaucoup moins "pointu" que les deux premiers. La constante de proportionnalité  $C$  étant voisine de  $10^8$ , de tels écarts sont susceptibles d'entraîner des différences importantes sur la pente et par suite sur le rayon de courbure calculé.



FIGURE 14





#### 4°) Grossissement

Le grossissement s'exprime par la relation,

$$G = -\frac{R}{ar} \quad (\text{Chapitre I équation 12})$$

En prenant les valeurs du rayon de courbure calculées précédemment à partir des tensions moyennes, le facteur de compression a égal à 1,5, alors que la distance émetteur-écran R est de 8 cm pour les émetteurs n°1 et 2 et de 5 cm pour l'émetteur n°3, cette relation donne,

$$G_1 (\text{émetteur n°1}) = 3,2.10^5$$

$$G_2 (\text{émetteur n°2}) = 2,7.10^5$$

$$G_3 (\text{émetteur n°3}) = 6.10^4$$

L'examen des images d'émission de la figure 15, commentées au paragraphe suivant, permet de voir dans quelle mesure les valeurs du grossissement ainsi calculées sont correctes.

La distance d entre les deux plans  $[110]$  et  $[010]$  dans les images relatives aux trois émetteurs est de,

$$d_1 \simeq 45 \text{ mm}, d_2 \simeq 30 \text{ mm}, d_3 \simeq 24 \text{ mm}$$

Le rapport de ces distances est égal au rapport du grossissement,

$G_1/G_2 = d_1/d_2 = 1,5$  au lieu de 1,2 avec les valeurs précédemment calculées et

$$G_1/G_3 = d_1/d_3 < 2 \text{ au lieu de } 5.$$

Le désaccord est surtout accentué avec la valeur du grossissement relatif à l'émetteur n°3. L'utilisation d'une valeur commune du facteur de compression a pour les trois émetteurs en est vraisemblablement responsable, l'approximation étant grossière. Une valeur corrigée du grossissement peut être calculée en conservant la valeur de  $G_1$  et en calculant  $G_2$  et  $G_3$  comme étant proportionnels à  $d_2$  et  $d_3$ ,

$$G_1 \simeq 3.10^5 \quad (1\text{cm} = 330 \text{ \AA})$$

$$G_2 \simeq 2,5.10^5 \quad (1\text{cm} = 400 \text{ \AA})$$

$$G_3 \simeq 1,5.10^5 \quad (1\text{cm} = 660 \text{ \AA})$$

#### 5°) Conclusion

La comparaison entre les trois émetteurs a permis de mettre en évidence l'importance de leur rayon de courbure. La connaissance de ce rayon, qui intervient dans la pente de la transformée linéaire de l'équation de Fowler-Nordheim, est



nécessaire au calcul du grossissement. L'évaluation de ce paramètre ne nécessite pas l'examen de l'émetteur au microscope optique ou électronique. En effet la théorie de l'émission de champ permet d'en donner indirectement une valeur approchée.

## B - IMAGES D'EMISSION

L'image d'émission dépend de la nature et de la géométrie de l'émetteur et aussi de l'état de contamination de sa surface.

### I. Introduction

Le molybdène cristallise dans le même système cubique que le tungstène et sa constante de réseau est très voisine (3,14 Å pour le molybdène, 3,16 Å pour le tungstène). La cellule élémentaire est un cube légèrement plus petit, mais le rapport des distances entre les atomes dans les différents plans reste le même et par conséquent l'image doit être identique. L'interprétation de l'image donnée par une pointe de tungstène a été faite au Chapitre I et s'applique aux images d'émission obtenues avec les trois émetteurs en molybdène représentées sur la figure 15. Ces clichés sont orientés de la même façon que le stéréogramme de Müller et l'image d'émission du tungstène représentés sur la figure 6 du Chapitre I.

Les clichés 15 a et 15 b sont relatifs à l'émetteur n°1, 15c et 15 d à l'émetteur n°2 et les suivants à l'émetteur n°3.

La ressemblance la plus nette avec l'image d'émission du tungstène (figure 6) s'observe avec les clichés 15 e et suivants relatifs à l'émetteur n°3, car l'écran employé, plus uniforme et plus lumineux rend mieux l'image d'émission. Les clichés 15 a et 15 b sont assez particuliers. Ils sont relatifs à l'émetteur n°1 qui avait été tordu lors du dégazage par chauffage électrique et faisait avec l'écran un angle supérieur à 45°. Ceci explique la formation d'une image double, la partie de l'émetteur directement perpendiculaire à l'écran étant le plan  $[111]$  central et non le plan  $[110]$  comme c'est le cas normalement. La comparaison avec la figure 6 permet de distinguer deux plans  $[110]$  (ellipses sombres) trois plans  $[111]$  (symétrie d'ordre 3) et trois plans  $[100]$  (symétrie d'ordre 4).

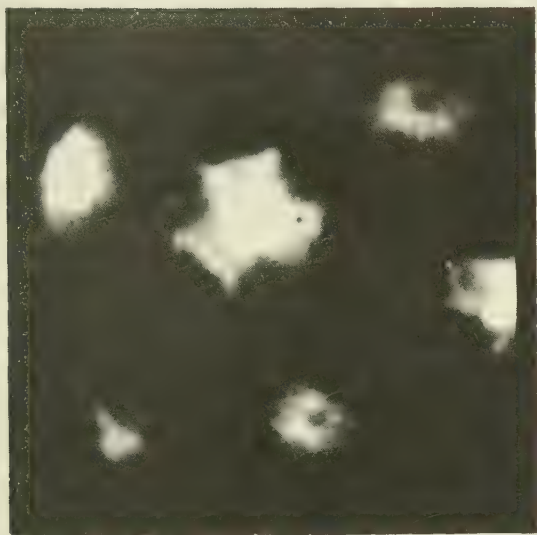
### II. Influence de l'augmentation du champ sur l'image d'émission

L'émission provenant des différentes régions étant d'intensité très différente (de l'ordre de 1 à 1 000) les clichés ne donnent qu'une idée approximative de l'aspect réel de l'image d'émission, les pellicules sensibles enregis-

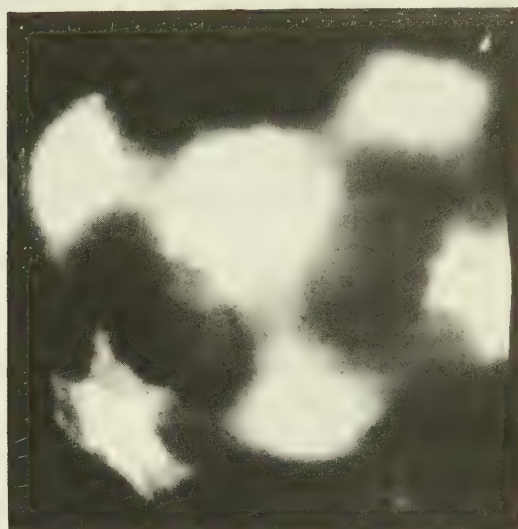


# FIGURE 15

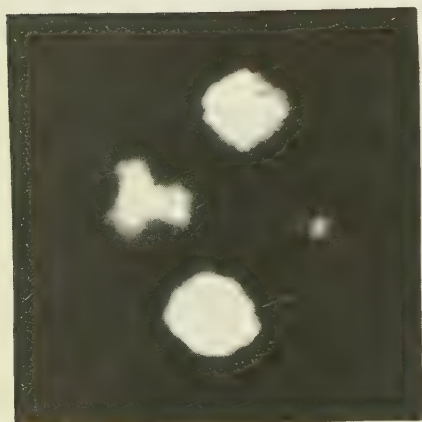
Images d'émission



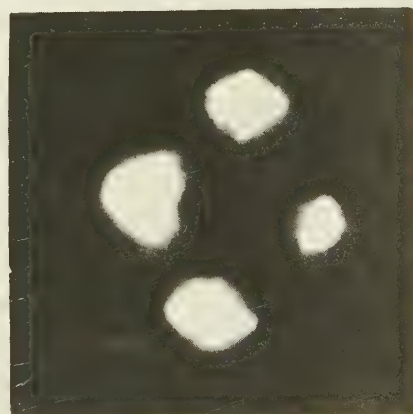
(a) 3 500 V



(b) 4 500 V



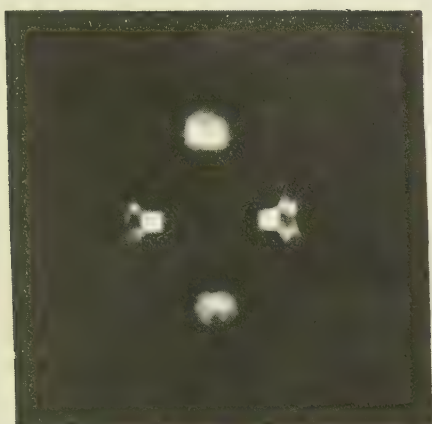
(c) 5 000 V



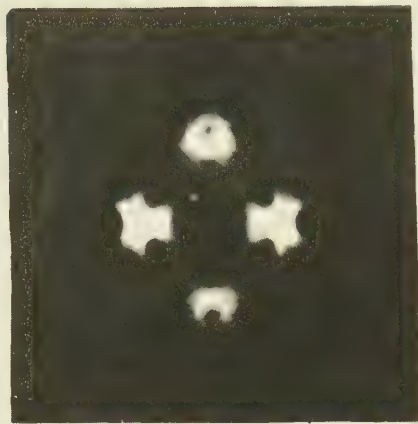
(d) 5 500 V



# FIGURE 15 Suite



(e) 12500 V



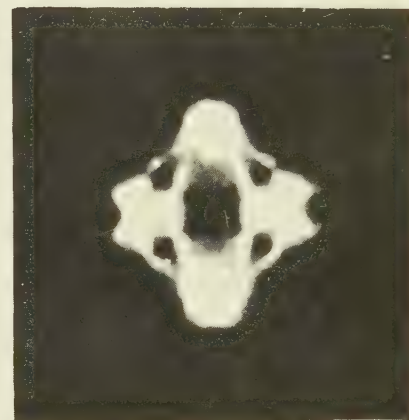
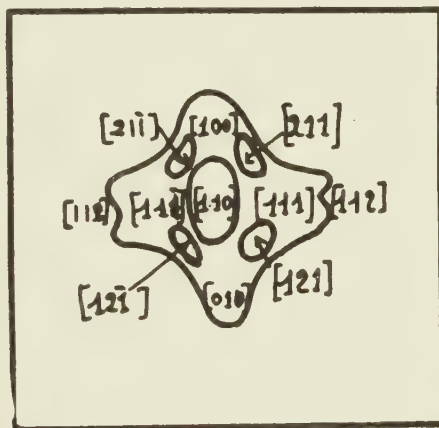
(f) 13000 V



(g) 13500 V



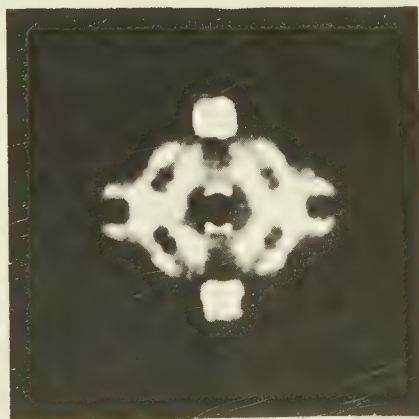
(h) 14 000 V



(i) 15 000 V



(j) 17 000 V



(k) 18 000 V



trant mal de tels écarts de luminosité. Aussi des clichés successifs ont été pris en augmentant la tension, 15 a et 15 b, 15 c et 15 d, 15 e à 15 i, relatifs respectivement aux émetteurs n°1, 2 et 3 décontaminés, ou tout au moins peu contaminés (dans les minutes suivant un chauffage à 1 800°C).

La série de clichés 15 e à 15 i permet de suivre le plus aisément l'influence sur l'image d'une élévation progressive de la tension. Une extension des zones brillantes entourant les plans  $[100]$  et  $[111]$  au détriment des plans  $[110]$  et  $[211]$  se remarque à l'examen successif des clichés 15 e, 15 f, 15 g, 15 h et 15 i.

### III. Influence de la contamination par le gaz résiduel sur l'image d'émission

Les clichés 15 i, 15 j et 15 k permettent de suivre cette influence. Ils sont relatifs à l'émetteur n°3 décontaminé par chauffage (15 i) puis exposé à l'air résiduel, dont la pression ne dépasse pas  $5.10^{-8}$  mm Hg, pendant une durée de 12 heures (15 j) et de 15 jours (15 k). Les clichés 15 i et 15 j présentent très peu de différences, sauf un contraste plus marqué entre les zones brillantes et les zones foncées dans l'image 15 j. Une même remarque a été faite par Bradley et d'Isaro (35) pour un émetteur en molybdène contaminé par l'air résiduel. Les différences sont bien plus marquées entre les clichés 15 i et 15 k.

Pour une durée d'exposition suffisante, la contamination par l'air résiduel de l'émetteur suffit donc à modifier notablement l'image d'émission. L'influence du recouvrement de la surface émissive par un gaz peut ainsi être suivie de façon qualitative par observation directe.

#### C.- INFLUENCE DE L'ETAT DE CONTAMINATION DE L'EMETTEUR

L'influence du recouvrement de l'émetteur par le gaz résiduel permet de se faire une idée des possibilités d'application du microscope à émission de champ à l'étude de l'adsorption.

Le gaz résiduel est constitué essentiellement par de l'air, mais le rapport entre l'oxygène et l'azote peut ne plus être le même que dans l'air ambiant.

Il a été observé une action différente de ces deux gaz sur le potentiel de surface d'une pointe en tungstène. L'oxygène a pour effet d'augmenter la fonction du travail électronique selon Müller (37). L'azote moins étudié a une



$$\log \frac{I}{V^2} \quad \frac{\text{ampères}}{\text{volts}^2}$$

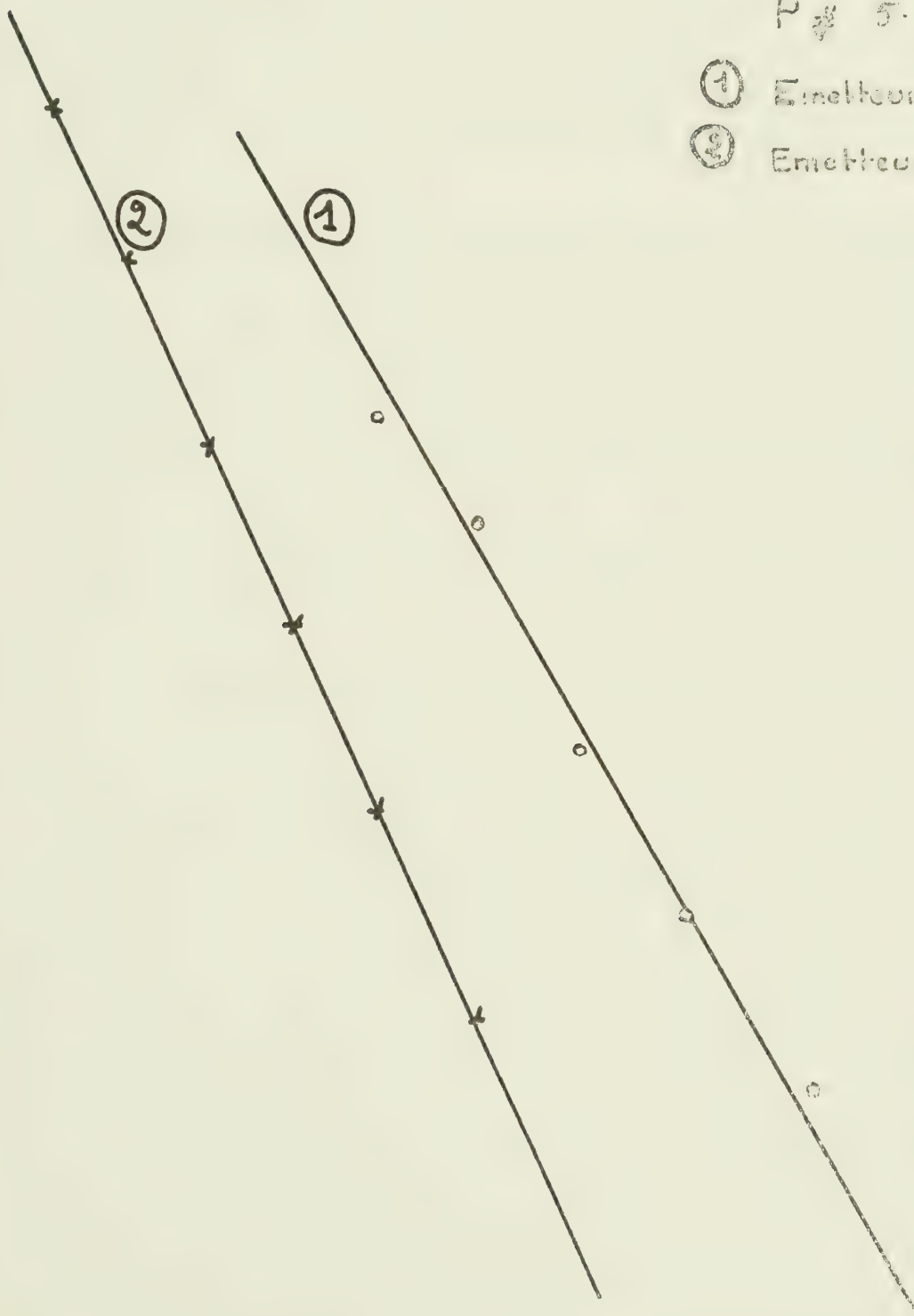
FIGURE 16

Émetteur n° 8

$P \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg.}$

① Émetteur décontaminé

② Émetteur saturé





influence inverse mais plus faible selon Ehrlich et Hudda (38). L'action de l'air résiduel sur le molybdène risque ainsi de produire des modifications faibles mais toutefois suffisantes pour mettre en évidence la sensibilité de l'émission de champ vis à vis de l'adsorption. Une influence effectivement peu marquée a été notée sur les images d'émission 15 j et 15 k. La théorie de Fowler-Nordheim permet de préciser le sens et l'importance de la variation de la fonction du travail électronique due à la contamination par l'air résiduel de l'émetteur.

# I. Pente de la transformée linéaire de l'équation de Fowler-Nordheim

La pente de la transformée linéaire de l'équation de Fowler-Nordheim (équation 19) est proportionnelle à  $\phi^{3/2}$ . La comparaison entre les pentes des transformées linéaires relatives respectivement à un émetteur décontaminé et au même émetteur recouvert de gaz permet donc de fixer le sens de variation de la fonction du travail électronique sous l'influence du recouvrement gazeux et d'en estimer l'importance.

Les mesures relatives à l'émetteur n°3 décontaminé figurent dans le tableau suivant,

Tableau n°4 : Emetteur n°3 décontaminé -  $p \approx 5.10^{-9}$  mm Hg

| V volts | I ampères     | $I/V^2$         | $-\frac{1}{V}$ | $\log I/V^2$ |
|---------|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| 11 500  | $1,1.10^{-9}$ | $8,33.10^{-18}$ | $8,7.10^{-5}$  | -17,08       |
| 12 000  | $2,2.10^{-9}$ | $1,53.10^{-17}$ | $8,32.10^{-5}$ | -16,82       |
| 12 500  | $4,2.10^{-9}$ | $2,7.10^{-17}$  | $8.10^{-5}$    | -16,57       |
| 13 000  | $7,8.10^{-9}$ | $4,6.10^{-17}$  | $7,7.10^{-5}$  | -16,24       |
| 13 500  | $1,5.10^{-8}$ | $8,26.10^{-17}$ | $7,4.10^{-4}$  | -16,08       |

Dans la figure 16 sont rassemblées les deux tranformées linéaires relatives à l'émetteur n°3 respectivement décontaminé (courbe 1 tableau n°4) et après 12 heures d'exposition au gaz résiduel (courbe 2 tableau n°5). La pente  $S_2$  de la courbe n°2 est plus forte en valeur absolue que la pente  $S_1$  de la courbe n°1. Puisque  $S = B \phi^{3/2}$ , ce fait montre que sa contamination par le gaz résiduel augmente la fonction du travail électronique de l'émetteur. La comparaison des



pentess  $S_1$  et  $S_2$  permet de faire une estimation de cette augmentation.

$$\begin{cases} S_1 = B \phi_1^{3/2} \\ S_2 = B \phi_2^{3/2} \end{cases}$$

En prenant pour  $\phi_1$  la valeur adoptée par Bradley et d'Asaro (35) pour le molybdène décontaminé, soit  $\phi_1 = 4,27$  eV, le système d'équations précédent donne  $\phi_2 \approx 4,95$  eV, soit une augmentation  $\Delta \phi \approx 0,7$  eV. La précision de cette estimation dépend de la précision avec laquelle les pentes  $S_1$  et  $S_2$  ont été déterminées. Or l'alignement médiocre des points expérimentaux de la courbe 1 est susceptible d'entraîner une erreur importante sur la pente  $S_1$ . Il est montré plus loin que la variation de la fonction du travail électronique est rapide dans les minutes qui suivent la décontamination de l'émetteur par chauffage. Ce phénomène rend malaisé le relevé des points expérimentaux.

## II. Variation de l'intensité du courant d'émission

L'équation de Fowler - Nordheim (18) montre que, à tension constante, l'intensité du courant d'émission diminue en fonction du temps si la contamination par l'air résiduel a bien pour effet d'augmenter la fonction du travail électronique. La courbe de la figure 17 indique effectivement une chute du courant d'émission en fonction du temps, à tension constante  $V = 13\ 000$  V, après décontamination de l'émetteur vers  $1\ 800 \cdot 2\ 000^\circ\text{C}$  sous une pression de  $5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg. Cette chute d'intensité est particulièrement rapide pendant les quinze premières minutes suivant la décontamination de l'émetteur.

## III. Variation de la tension

Puisque l'intensité  $I$  pour la tension  $V$  constante diminue quand augmente la durée écoulée depuis la décontamination de l'émetteur, il est possible, dans une autre série d'expériences, de maintenir cette intensité constante en augmentant cette fois la tension  $V$ . Ce procédé permet de calculer selon l'équation (22) l'augmentation avec le temps de  $\phi$  due au fait de l'adsorption du gaz résiduels sur l'émetteur

$$\phi = \phi_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \quad (22)$$

Klein (7) donne les détails du calcul de la relation (22) à partir de l'équation de Fowler-Nordheim.



Tableau N°5 :  $P \approx 5.10^{-9}$  mm Hg -  $I = 8.10^{-9}$  A -  $\phi_0 = 4,27$  eV -

$$V_0 = 12\ 200\text{ V}$$

| Temps minutes | V volts | $\phi$ eV |
|---------------|---------|-----------|
| 2             | 12 500  | 4,34      |
| 3.30          | 12 700  | 4,39      |
| 4.30          | 12 800  | 4,41      |
| 6             | 13 000  | 4,46      |
| 8.30          | 13 200  | 4,50      |
| 10            | 13 200  | 4,50      |
| 12.30         | 13 300  | 4,52      |
| 15            | 13 400  | 4,55      |
| 50            | 13 900  | 4,65      |
| 120           | 14 000  | 4,67      |

Les valeurs expérimentales du tableau n°5 permettent de tracer les courbes tension en fonction du temps (figure 18) et fonction du travail électronique en fonction du temps (figure 19). La valeur de  $V_0$  est trouvée par extrapolation au temps zéro de la courbe représentée sur la figure 18.

$\phi$  n'atteint la valeur de 4,67 eV qu'au bout de deux heures, la croissance de  $\phi$  devenant très lente après les quinze premières minutes, durée au bout de laquelle la valeur  $\phi = 4,55$  eV est déjà observée.

L'augmentation finale par rapport à  $\phi_0$  est donc de l'ordre de 0,4 eV. La valeur précédemment calculée par l'intermédiaire de la pente des transformées linéaires (figure 16) était de 0,7 eV, mais pour une durée d'exposition de l'émetteur à l'air résiduel de 12 heures au lieu de 2 heures.

#### IV. Conclusion

Pour savoir si c'est l'adsorption de l'oxygène ou celle de l'azote de l'air qui est en cause, il faut suivre séparément l'influence de ces deux gaz. D'après cette étude en cours, l'augmentation de la fonction du travail électronique due uniquement à l'adsorption de l'oxygène serait très supérieure à 0,7 eV. Puisque l'adsorption de l'azote seul ne semble pas conduire à cette valeur (38), les deux gaz s'adsorbent certainement conjointement sur l'émetteur.



V (kV)

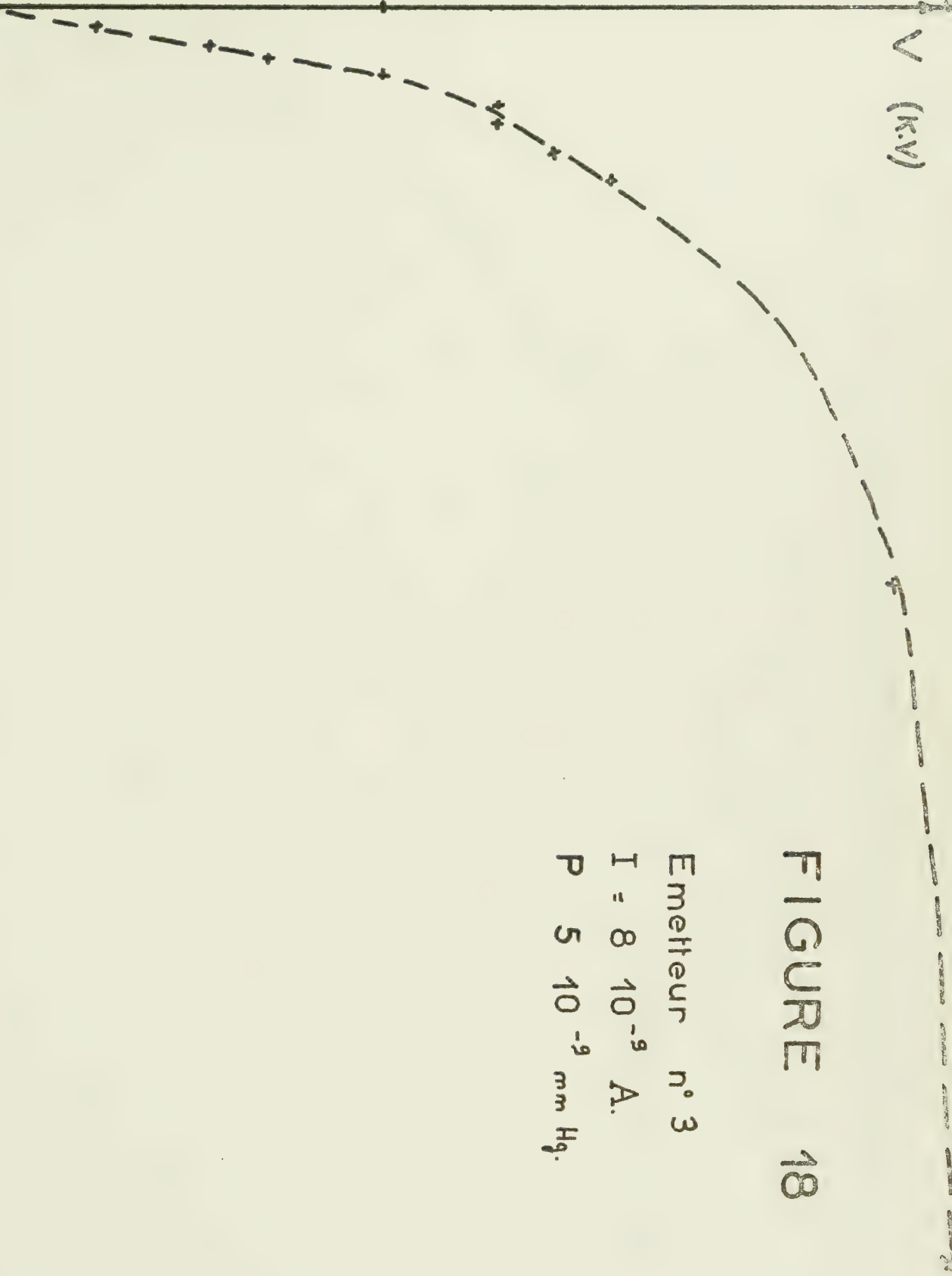


FIGURE 18

Emetteur n° 3

I =  $8 \cdot 10^{-9}$  A.

P  $5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg.



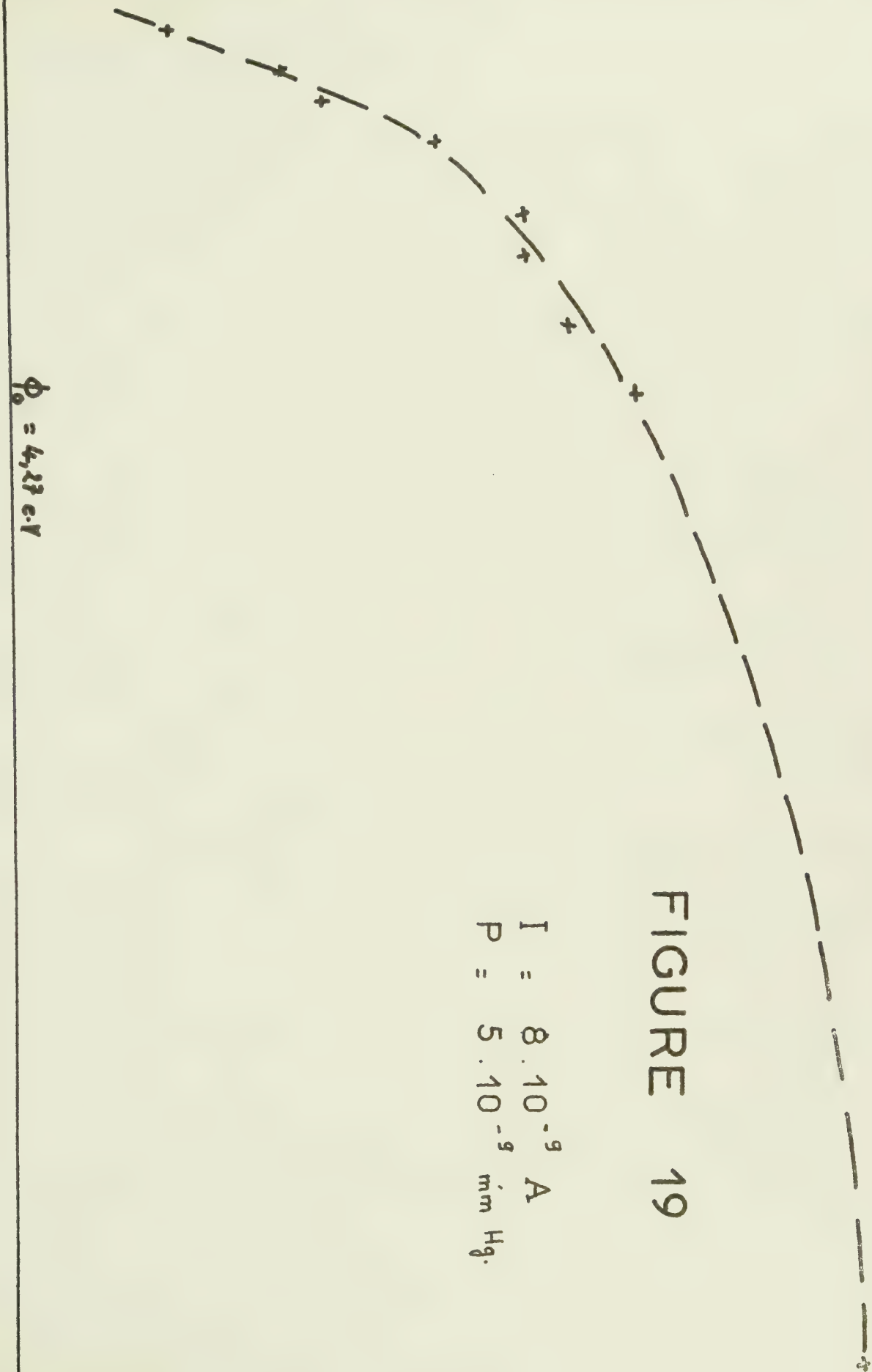
$\Phi$  (e.V)

$\Phi$  saturation = 4,67 e.V au bout de 2 heures.

FIGURE 19

$I = 8 \cdot 10^{-9}$  A  
 $P = 5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg.

$\Phi_0 = 4,23$  e.V





## CONCLUSION

L'émission de champ est un phénomène se différenciant nettement des autres types d'émission électronique. La théorie de Fowler-Nordheim en donne une interprétation satisfaisante, définissant une relation entre la densité de courant, le champ électrique et la fonction du travail électronique qui dépend étroitement des propriétés physicochimiques de la surface émissive.

En microscopie à émission de champ, l'émetteur d'électrons est constitué par l'extrémité d'une pointe métallique dont la géométrie joue un rôle prépondérant. Le mécanisme de formation de l'image d'émission explique le grossissement et le pouvoir de résolution exceptionnels.

Le fonctionnement du microscope à émission de champ exige un vide poussé, dont la réalisation dans une enceinte en verre de faible volume demande de satisfaire à un certain nombre de conditions grâce à une technique particulière. Un appareil a été construit permettant de réaliser et de maintenir dans le tube à émission une pression de l'ordre de  $10^{-9}$  mm Hg.

Pour obtenir l'émission de champ, l'écran doit être conducteur et l'émetteur doit avoir un rayon de courbure inférieur au micron. Ces conditions ont pu être réalisées.

La théorie de Fowler-Nordheim a été vérifiée avec trois pointes émettrices en molybdène. Le rayon de courbure des trois émetteurs a été comparé et estimé ainsi que le grossissement, supérieur à  $10^5$ .

Caractéristique d'un cristal de structure cubique, l'image d'émission du molybdène a été indexée cristallographiquement et comparée à celle du tungstène de même structure. L'influence de l'élévation de la tension et de la contamination de l'émetteur par le gaz résiduel a été successivement observée sur l'image d'émission.

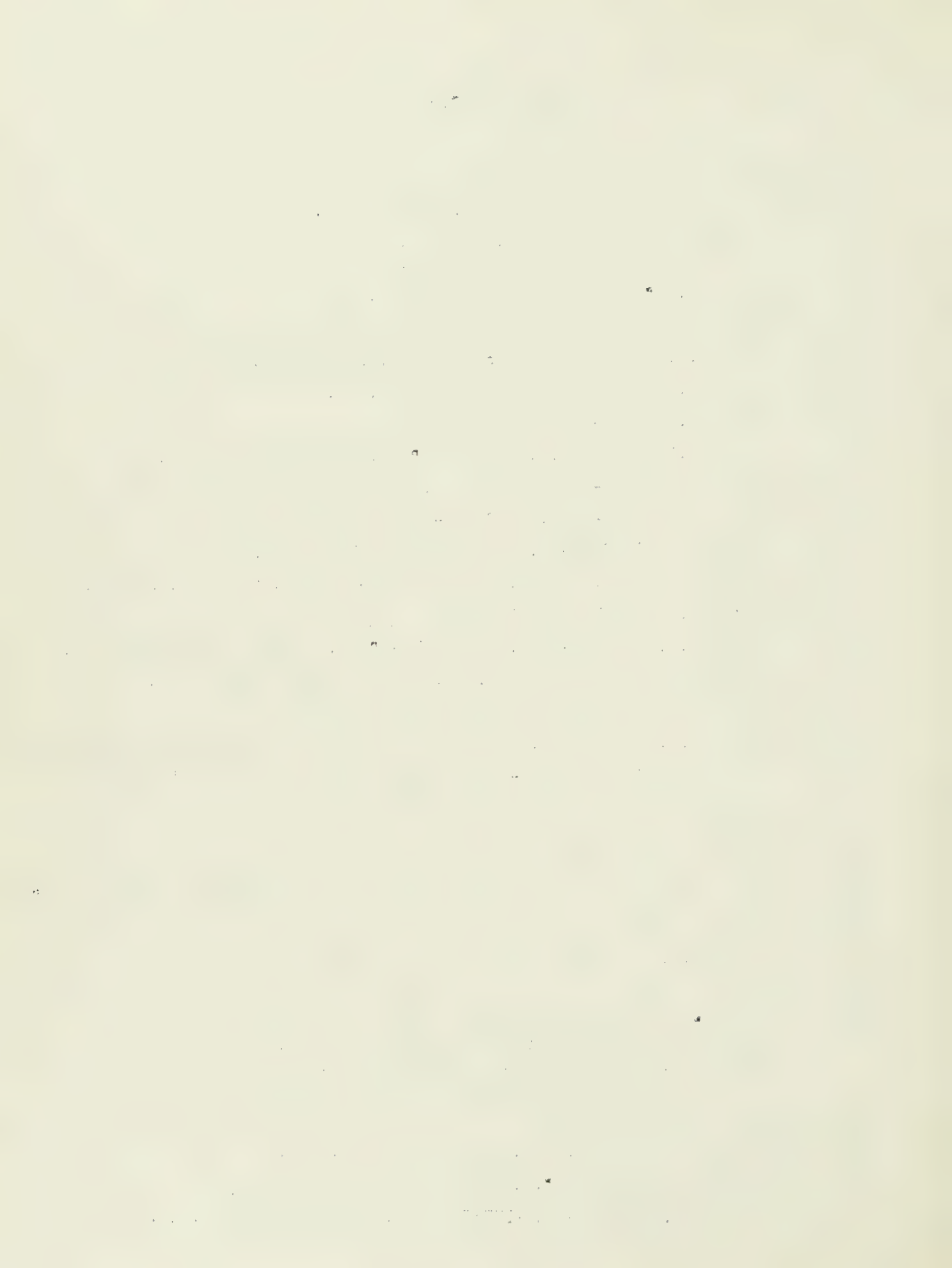
Enfin une augmentation au moins égale à 0,4 eV de la fonction du travail électronique a été observée par suite de la contamination de l'aire émissive par le gaz résiduel.

Malgré les pressions réduites requises, les limitations dans le choix de l'émetteur et sa fragilité, la microscopie à émission de champ ouvre de larges perspectives d'étude de l'état de surface des cristaux métalliques.



# BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.W. WOOD - Phys. Rev. 1897, 5, 1.
- (2) J.F. LILIENFELD - Phys. Z. 1922, 23, 506.
- (3) E.W. MULLER - Phys. Z. 1936, 37, 838.  
Phys. Z. 1937, 106, 541.
- (4) D. ALPERT - J. Appl. Phys. 1953, 24, 860.
- (5) E.W. MULLER - Ergeb. Exakt. Naturwiss 1953, 27, 290.
- (6) J.A. BECKER - C.D. HATTMAN - J. Phys. Chem. 1953, 57, 157.
- (7) R. KLEIN - J. Chem. Phys. 1953, 21, 1177.
- (8) R. GOMER - J. Chem. Phys. 1953, 21, 293.
- (9) W.P. DYKE - J.K. TROLAN - Phys. Rev. 1953, 89, 799.
- (10) R. GOMER - R. WORTMAN - R. LUNDY - J. Chem. Phys. 1957, 26, 1147.
- (11) R. KLEIN - J.A. SIMPSON - Rev. Sc. Instr. 1958, 29, 770.
- (12) J.R. ARTHUR - R.S. HANSEN - J. Chem. Phys. 1962, 36, 2062.
- (13) R.A. MILLIKAN - C.C. LAURITSEN - Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 1928, 14, 1.
- (14) W. SCHOTTKY - Z. Phys. 1923, 14, 80.
- (15) R.H. FOWLER - L.W. NORDHEIM - Proc. Roy. Soc. (London) 1928, A119, 173.
- (16) L.W. NORDHEIM - Proc. Roy. Soc. (London) 1928, A121, 626.
- (17) M. DRECHSLER - E. HANKEL - Z. angew. Phys. 1954, 6, 341.
- (18) W.P. DYKE - J.K. Trolan - W.W. DOLAN - G. BARNES - J. Appl. Phys. 1953, 24, 540.
- (19) F.M. CHARBONNIER - W.W. DOLAN - W.P. DYKE - H.W. FITMAN - J.K. TROLAN -  
Wadd Technical Report 59-20, 1960.
- (20) A. VAN OOSTROM. - J. Appl. Phys. 1962, 33, 2917.
- (21) D.J. FOSSE - J. Appl. Phys. 1956, 27, 215.
- (22) R. GOMER - Field emission and Field ionisation, Harvard Univ. Press. 1961, 147.
- (23) C. HERRING - Phys. Rev. 1951, 82, 87.
- (24) M.K. WILKINSON - J. Appl. Phys. 1953, 24, 1203.
- (25) G. BARNES - J. Opt. Soc. of Am. 1953, 33, 1176.
- (26) P.A. REDHEAD - 5e Congrès National sur la Technologie du Vide.  
San Francisco - Oct. 1958.  
P.A. REDHEAD - E.V. KORNELSEN - J.B. HOBSON -  
Canadian J. of Phys. 1962, 40, 1814.
- (27) M. FARON - Thèse Lyon 1960.
- (28) BIONDI - Rev. Sci. Instr. 1959, 39, 851.
- (29) A.M. SHROFF - P.C. MOUTON - Le vide 1963, 106, 417.
- (30) R.T. BAYARD - D. ALPERT - Rev. Sci. Instr. 1950, 21, 571.



- (31) A.J. MELMED - R. GOMER - J. Chem. Phys. 1959, 30, 586.
- (32) R.W. ROBERTS - Brit. J. Appl. Phys. 1963, 14, 537.
- (33) E.C. COOPER - E.W. MULLER - Rev. Sci. Instr. 1958, 29, 309.
- (34) TADATOSHI HIBI - J. of Electron microscopy 1956, 4, 10.
- (35) R.C. BRADLEY - L.A. D'ASARO - J. Appl. Phys. 1959, 30, 226.
- (36) W.P. DYKE - J.K. TROLAN - E.E. MARTIN - J.P. BARBOUR - Phys. Rev. 1953, 91,  
1443.
- (37) E.W. MULLER - Z. ELEKTROCHEM. 1955, 59, 372.
- (38) G. EHRLICH - F.G. HUDDA - J. Chem. Phys. 1961, 35, 1421.



## TABLE DES MATIERES

|                                                        | page |
|--------------------------------------------------------|------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                    | 1    |
| <u>PREMIER CHAPITRE</u>                                |      |
| I - Théorie de l'émission de champ                     | 3    |
| II - Le microscope à émission de champ                 | 6    |
| <u>DEUXIEME CHAPITRE</u>                               |      |
| A - Le Vide                                            | 12   |
| B - Le tube à émission                                 | 19   |
| C - Equipement électrique et photographique            | 25   |
| <u>TROISIEME CHAPITRE</u>                              |      |
| A - Géométrie de l'émetteur                            | 27   |
| B - Images d'émission                                  | 33   |
| C - Influence de l'état de contamination de l'émetteur | 34   |
| <u>CONCLUSION</u>                                      | 38   |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u>                                   | 39   |



Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTE

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et Approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 8 Janvier 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS





